Zur Kenntnis

der

Thioglykolsäure und ihrer Homologen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der Hohen Philosophischen Fakultät

der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

EUGEN MÖHN

aus Höchst a. M.

MARBURG

1927

Druckerei Franz Jos. Henrich, G. m. b. H., Schwanheim a. M.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556027_0013

Zur Kenntnis

der

Thioglykolsäure und ihrer Homologen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der Hohen Philosophischen Fakultät

der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

EUGEN MÖHN

aus Höchst a. M.

MARBURG

1927

Druckerei Franz Jos. Henrich, G. m. b. H., Schwanheim a. M.

Als Dissertation angenommen am 9. Januar 1926.
Berichterstatter: Herr Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Gadamer.
Tag der mündlichen Prüfung: 24. Februar 1926.

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Register

A. Theoretischer Teil: Seite

1. Einleitung: Verwendung der Thioglykolsäure und bisherige Darstellungsverfahren 5–6

2. Themastellung 7–8

3. Neues Darstellungsverfahren aus Natriumthiosulfat mit chloressigsaurem Natrium und Abspaltung der Sulfogruppe . . . . . .

a) durch Salzsäure resp. Mineralsäure 8–13

b) durch Quecksilbersalze 13–16

c) durch Kupfersalze 16–20

4. Beschreibung des Thioglykolids 21–22

5. Beschreibung der Thioglykolid-Thioglykolsäure 22–26

6. Alkalische Spaltung der Dithiodiglykolsäure 27–30

7. Ausdehnung des Verfahrens auf andere α-Halogenfettsäuren . . . . . Darstellung der α-Thiomilchsäure . . . . . α-Thiobuttersäure . . . . . Thioäpfelsäure 31–34

8. Ausdehnung auf die β-Halogenfettsäuren . . . . . Darstellung der β-Thiomilchsäure 34–35

B. Praktischer Teil 36–73

Die technisch wichtigsten Küpenfarbstoffe der Thioindigoreihe werden ausnahmslos aus Arylthioglykolsäuren hergestellt, die ihrerseits nach zwei Methoden zugänglich sind: entweder durch Umsetzung von Thiophenolen, bezw. deren Derivaten, mit chloressigsaurem Natron oder umgekehrt durch Umsetzung von reaktionsfähigen, aromatischen Körpern mit Thioglykolsäure;

$$\text{I. } R.SNa + Cl.CH_2.CO_2Na = R.S.CH_2.CO_2Na + NaCl$$
$$\text{II. } R^1.Cl + NaS.CH_2.CO_2Na = R^1.S.CH_2.CO_2Na + NaCl$$

wobei unter R^1 z. B. Aryl-Diazoniumreste verstanden sind, die nach der Kondensation den Stickstoff abgeben:

$$R.N = N.Cl + NaS.CH_2.CO_2Na = R.S.CH_2.CO_2Na + N_2 + NaCl$$

Für die Darstellung der Thioglykolsäure liegen mehrere, z. T. patentierte Verfahren vor. Sie alle befriedigen aber nicht vollkommen.

Das klassische Verfahren nach Klason[1]) — Einwirkung von Natrium-chloracetat auf Natriumsulfhydrat —

$$HSNa + Cl.CH_2.CO_2Na = HS.CH_2.CO_2Na + NaCl$$

gibt zwar in sehr verdünnter Lösung eine Ausbeute von 100% der Theorie; in konzentrierten Lösungen aber, wie sie beim praktischen Arbeiten in Frage kommen, vermindert sich die Ausbeute dadurch, daß in einer Nebenreaktion auch das Wasserstoffatom von Natrium-sulfhydrat durch organischen Rest substituiert wird, so daß Thiodiglykolsäure entsteht.

$$HSNa + 2\,Cl.CH_2.CO_2Na = S.(CH_2.CO_2Na)_2 + NaCl + HCl$$

Ferner setzt die Klason'sche Reaktion ganz reine Reagentien voraus; schon sehr geringe Verunreinigungen unbekannter Natur drücken die Ausbeute weiter stark herab. Auch bringt das Arbeiten mit schwefelwasserstoffhaltigen Lösungen bei der Weiterverarbeitung manche Nachteile mit sich.

---

[1]) B. 39, 732.

Diese Nachteile vermeidet das Verfahren der Patentschrift D.R.P. Nr. 180875[2]), das von dem leicht zugänglichen Natriumdisulfid ausgeht. Letzteres setzt sich mit 2 Mol Natriumchloracetat zu Dithiodiglykolsäure um, die durch Zinkstaub reduktiv gespalten wird in 2 Mol Thioglykolsäure.

$$\begin{array}{l} S.Na \\ | \\ S.Na \end{array} + \begin{array}{l} Cl.CH_2.CO_2Na \\ Cl.CH_2.CO_2Na \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} S.CH_2.CO_2Na \\ | \\ S.CH_2.CO_2Na \end{array} \xrightarrow{Red.} 2\,HS.CH_2.CO_2Na$$

Das Darstellungsverfahren nach Biilmann[3]) — Spaltung der Xanthogenatessigsäure — ist wenig ergiebig und zu umständlich für das Arbeiten im Großen.

$$I.\ C_2H_5O.CS.SK + Cl.CH_2.CO_2K \longrightarrow C_2H_5O.CS.S.CH_2CO_2K$$

$$II.\ C_2H_5OCS.S.CH_2CO_2K + {}_2NH_3 \longrightarrow C_2H_5O.CS.NH_2 + HS.CH_2CO_2NH_4$$

[2]) Frdl. VIII, 81.
[3]) A. 339, 355.

Purgotti [4]) stellte anläßlich der Untersuchung einiger Allylthiosulfosäuren von der allgemeinen Formel: $C_n H_{2n-1} . S . SO_3H$ die Essigthiosulfosäure durch Kondensation von Natriumthiosulfat mit chloressigsaurem Natron dar:

$$O_2S<\begin{matrix}S\,Na\\O\,Na\end{matrix} + Cl . CH_2 . CO_2Na = O_2S<\begin{matrix}S . CH_2 . CO_2Na\\O . Na\end{matrix} + NaCl$$

Nach Kochen der Essigthiosulfosäure mit Salzsäure fand Purgotti in der Lösung Thioglykolsäure in sehr geringer, mit Hilfe der empfindlichen Eisenreaktion nachweisbarer Menge, ohne diese Reaktion näher zu verfolgen, da das Ziel seiner Arbeit in ganz anderer Richtung lag.

Ausgehend von der Purgottischen Beobachtung erschien es mir nun von Interesse, obigen Reaktionsverlauf genau aufzuklären und zu versuchen, auf diesem Weg präparativ zur Thioglykolsäure zu gelangen. Sollte sich durch geeignete Wahl der Arbeitsbedingungen die Sulfogruppe glatt abspalten lassen und sollte Thioglykolsäure in genügender Ausbeute entstehen, so wäre eine wesentliche Verbesserung der bisherigen Verfahren erreicht, da die Bildung von Thiodiglykolsäure und Schwefelwasserstoff hier ausgeschlossen erscheint.

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Untersuchungen bestätigen die Richtigkeit dieser Ueberlegungen und führten zu einem neuen, zweckmäßigen Darstellungsverfahren für Thioglykolsäure und zur Aufklärung einer Reihe von Reaktionen auf dem Gebiete der Thioglykolsäure und ihrer Derivate.

So wurden einige bisher unbekannte Kondensationsprodukte der Thioglykolsäure gefunden und ihre Konstitution ermittelt. Ferner wurde der Mechanismus einer auffallenden Spaltung der Dithiodiglykolsäure aufgeklärt.

Anschließend hieran sollte dann untersucht werden, ob, wie zu erwarten, die Halogenfettsäuren allgemein, und zwar sowohl α- als auch β-Halogenfettsäuren, mit Natriumthiosulfat die gleiche Reaktion eingehen, und ob sich die entstehenden Thiosulfosäuren allgemein durch Verseifung in die entsprechenden α-und β-Merkaptancarbonsäuren überführen lassen.

Auch diese Ueberlegung erwies sich als richtig. Es ist damit ein neuer und sehr einfacher Weg zu der Körperklasse der aliphatischen Thiosäuren erschlossen.

---

[4]) Gaz. 22, 422.

Schließlich wurde gefunden, daß die Thiosulfosäuren ebenso wie durch Mineralsäuren, sich auch durch Quecksilbersalze verseifen lassen unter Bildung der interessanten Quecksilbermerkaptancarbonsäuren, die bisher nur aus den Merkaptancarbonsäuren selbst erhalten werden konnten. Bei der Essigthiosulfosäure wurde diese Reaktion auch mit Kupfersalzen ausgeführt.

I.) Kondensation von Natriumthiosulfat mit Natriumchloracetat.

Zur Darstellung von Essigthiosulfosäure brachte Purgotti Natriumthiosulfat und chloressigsaures Natrium in verdünnter, wässeriger Lösung zusammen und erhitzte das Gemisch mehrere Stunden auf dem Dampfbad. Aus seinen Angaben geht hervor, daß die Kondensation bei weitem nicht quantitativ verlaufen war und die Lösung noch eine große Menge unverbrauchtes Thiosulfat enthielt. Dies erklärt sich ohne weiteres dadurch, daß durch den langsamen Verlauf der Reaktion ein Teil der Chloressigsäure durch das Erhitzen zersetzt wird. Ich vermied diesen Fehler durch folgende Arbeitsweise: Eine konzentrierte Lösung von Natriumchloracetat wird zu dem heißen, im Kristallwasser geschmolzenen Natriumthiosulfat gegeben und das Gemisch ganz kurze Zeit gekocht. So wird eine 97—100% ige Kondensation erreicht.

Im Gegensatz zu Purgotti konnte ich das Natriumsalz aus der Kondensationslösung isolieren. Es besteht aus feinen, seidenglänzenden, an der Luft beständigen Nadeln. Das durch Umsetzung des Bariumsalzes mit Natriumsulfat gewonnene Natronsalz hat dieselben Eigenschaften. Purgotti, der das Salz nur auf letzterem Wege isolierte, schreibt ihm zerfließlichen, nicht kristallisierbaren Charakter zu; es ist also ohne Zweifel, daß er das reine, essigthiosulfosaure Natrium nicht in Händen hatte.

II.) Verseifung der Essigthiosulfosäure.

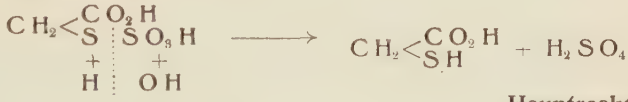
a) mit Mineralsäuren.

Nach vielen ergebnislosen Versuchen gelang es schließlich, beim Kochen von essigthiosulfosaurem Natrium mit Salzsäure in der Lösung Thioglykolsäure und Schwefelsäure nachzuweisen; es war also Verseifung eingetreten. Zunächst war anzunehmen, daß schon eine kleine Menge Mineralsäure genügen würde, um diese

Reaktion einzuleiten, und daß dieselbe dann durch fortlaufende Bildung von Schwefelsäure selbsttätig zu Ende geführt würde. Es zeigte sich aber, daß es nötig war, die Essigthiosulfosäure erst durch 2 Mol Säure aus ihrem Natronsalz frei zu machen und sie dann einem Ueberschuß von Mineralsäure auszusetzen. Ferner zeigte es sich, daß für die Höhe der Ausbeute an Thioglykolsäure nicht nur die absolute Menge der Mineralsäure, sondern auch, und zwar in erster Linie, die Wasserstoffionenkonzentration ausschlaggebend ist. Schließlich wurde das Auftreten von schwefliger Säure neben Schwefelsäure beobachtet, ein Beweis, daß die Reaktion nicht ganz einheitlich verläuft.

Es entstand nun die Aufgabe, die Bedingungen zu finden, unter denen die Spaltung möglichst nur in dem gewünschten Sinne — Thioglykolsäure-Schwefelsäure — eintritt. Auf Grund einer sehr großen Reihe von Versuchen gelang es, die Nebenreaktion — Bildung von schwefliger Säure — auf ein Minimum zu beschränken, so daß konstant eine Ausbeute an Thioglykolsäure von rund 85% der Theorie erhalten wurde.

Die Spaltung der Essigthiosulfosäure geschieht also bei Beobachtung obiger Bedingungen in erster Linie in der Weise, daß der Wasserstoff an den nicht oxydierten Schwefel tritt unter Bildung von Thioglykolsäure, und die OH Gruppe mit dem Sulforest Schwefelsäure bildet.



Hauptreaktion A

Zur Aufklärung der Nebenreaktion waren folgende Tatsachen gegeben:

1. Nach Hauptreaktion A entsteht Thioglykolsäure zu rund 85% der Theorie.
2. Schwefelsäure wurde gefunden rund 92,5% d. Th. } bezogen auf den Schwefelgehalt der SO_3H-Gruppe
3. Schweflige Säure wurde gefunden rund 7,5% d Th. }

15% der erwarteten Thioglykolsäure waren zunächst nicht nachweisbar. Aus diesen Zahlen und der nachfolgenden Ueberlegung läßt sich aber der Verlauf der Nebenreaktion erkennen.

In demselben Aequivalentverhältnis, in dem die gefundene schweflige Säure und Schwefelsäure stehen, muß statt Thioglykolsäure ein Körper höherer Oxydationsstufe entstanden sein. Tat-

sächlich gelang es, in dem Aetherauszug Dithiodiglykolsäure nachzuweisen, die die nächst höhere Oxydationsstufe der Thioglykolsäure ist, und zwar in der geforderten Menge von 15% der Theorie.

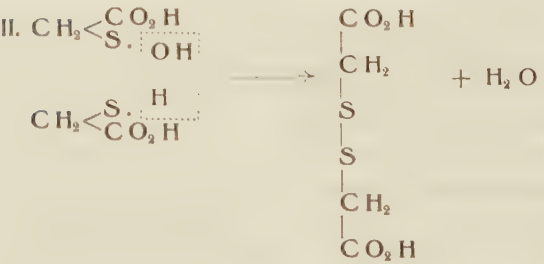
Die Nebenreaktion entspricht folgender Bruttogleichung:

Nebenreaktion B I

Die gefundene Menge schweflige Säure — entsprechend 7,5% des Schwefels der SO_3H Gruppe — entspricht genau dieser Gleichung. Ebenso wird durch letztere das zunächst überraschende Ergebnis der Schwefelsäurebestimmung erklärt: Einer Ausbeute von 85% der Theorie an Thioglykolsäure entsprächen nach der Hauptreaktion A 85% der Theorie Schwefelsäure. Gefunden wurden aber stets rund 92,5%, also 7,5% mehr. Diese 7,5% werden nach obiger Gleichung bei der Nebenreaktion gebildet.

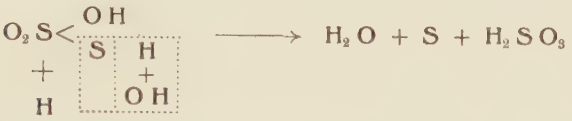
Wie läßt sich nun die Nebenreaktion in ihren einzelnen Phasen erklären?

Es ist anzunehmen, daß die Wasseranlagerung und nachherige Abspaltung nach I (siehe weiter unten) vor sich geht. Der Wasserstoff bildet mit der SO_3H Gruppe schweflige Säure. Das Hydroxyl lagert sich an den nicht oxydierten Schwefel. Die primär entstehende Thiohydroxylverbindung $HO - S - CH_2 - CO_2H$ tritt nach II mit einem Mol bereits gebildeter Thioglykolsäure unter Freiwerden von Wasser zu Dithiodiglykolsäure zusammen.

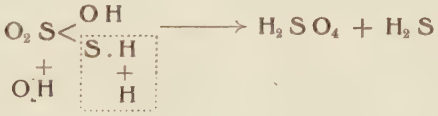


Die Essigthiosulfosäure ist ein Derivat der Thioschwefelsäure und ein Vergleich des Verhaltens beider Säuren gegen Mineralsäuren erscheint daher angebracht.

Die Thioschwefelsäure zerfällt bekanntlich mit Mineralsäuren in schweflige Säure und Schwefel, also ausschließlich so, wie es der Nebenreaktion B I der Essigthiosulfosäure entspricht. Man nimmt an, daß der Reaktionsverlauf nach folgendem Schema vor sich geht:



Analog der Hauptreaktion A bei der Essigthiosulfosäure müßten bei der Spaltung der Thioschwefelsäure Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff entstehen:

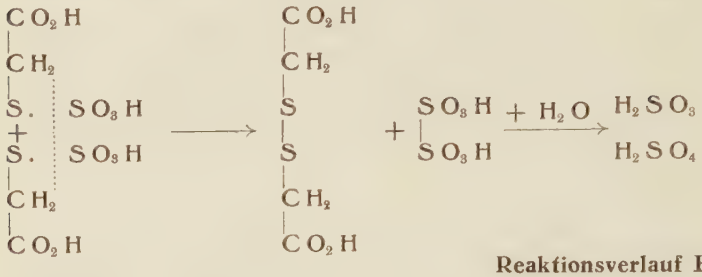


Dies tritt aber nicht ein. Man könnte sich allerdings vorstellen, daß primär Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff gebildet würden, die dann unter Reduktion und Oxydation schweflige Säure, Schwefel und Wasser bildeten. Konzentrierte Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff wirken in der Tat so aufeinander ein. In unserem Falle liegt aber verdünnte Säure vor.

Die angeführten Formelbilder sind natürlich nichts anderes als der Versuch, die beobachteten Reaktionen durch ein schematisches Bild anschaulich zu machen. Man könnte die Verseifung der Thioschwefelsäure auch so formulieren, daß sich, wie man das heute allgemein annimmt, durch Wasseraddition primär eine Komplexverbindung bildet, die in schweflige Säure, Schwefel und Wasser zerfällt.

Für das Auftreten von schwefliger Säure und die Bildung von Dithiodiglykolsäure könnte man aber auch noch die Erklärung geben, daß die Essigthiosulfosäure nicht nur der Hydrolyse nach

A, sondern auch teilweise einer einfachen Spaltung anheimfiele nach folgendem Schema:



Reaktionsverlauf B II

Die beiden Reste $CO_2H - CH_2.S$ treten zu Dithiodiglykolsäure zusammen, und die beiden Sulfogruppen bilden Dithionsäure, die ihrerseits sofort in schweflige Säure und Schwefelsäure zerfällt. Dieser Vorgang wäre analog dem Zerfall des Natriumthiosulfats beim Erhitzen über 100°. Letzteres zerfällt hierbei nach folgender Gleichung:

$$4\ Na_2S_2O_3 \longrightarrow 3\ Na_2SO_4 + Na_2S_5$$

Auch diese Auffassung würde im Ergebnis praktisch mit dem Reaktionsverlauf B I übereinstimmen.

Durch dauernde Kontrolle des Verseifungsprozesses bei einer großen Anzahl von Versuchen konnte festgestellt werden, daß nach einer bestimmten Dauer des Kochens und bei Anwendung einer bestimmten Menge Salz- oder Schwefelsäure ein Optimum an Thioglykolsäure erreicht ist, und daß bei längerem Kochen wieder ein Rückgang eintritt.

Dieser Vorgang ist durch die bekannte, stark reduzierende Eigenschaft der Thioglykolsäure als Merkaptan zu erklären. Letztere reduziert die Schwefelsäure zu schwefliger Säure, indem sie selbst zu Dithiodiglykolsäure oxydiert wird. Auch bei diesem Vorgang könnte ein unbeständiges Zwischenprodukt $HO-S-CH_2-CO_2H$ angenommen werden, das sich mit 1 Mol Thioglykolsäure unter Wasseraustritt zu Dithiodiglykolsäure kondensiert.

Hier drängt sich die Frage auf: sind das Auftreten von schwefliger Säure und die Bildung von Dithiodiglykolsäure nicht ausschließlich auf obigen Oxydations- und Reduktionsvorgang

zurückzuführen? Gegen diese Auffassung sprechen aber folgende Umstände: Kocht man das essigthiosulfosaure Natrium mit der vorgeschriebenen Menge Salzsäure 15 Min. lang, so ist ein Maximum an Thioglykolsäure, ungefähr 85% der Theorie, erreicht. Bei einer einviertelstündigen Reaktionsdauer fehlen also an der theoretisch errechneten Ausbeute 15%. Durch weiteres, einstündiges Kochen geht die Ausbeute nur noch um einige Prozent zurück — siehe Versuche der Gruppe 4 Seite 42.

Noch deutlicher zeigen dies die Versuche der Gruppe 9 Seite 43. Nach Zusatz einer äquivalenten Menge Bariumchlorid, das die Schwefelsäure im Augenblick ihrer Bildung als Bariumsulfat ausfällen soll, beträgt die Ausbeute bei einhalbstündigem Kochen 80% der Theorie. Weiteres eineinhalbstündiges Kochen vermindert die Ausbeute um nur 4%. Es muß also angenommen werden, daß die Spaltung der Essigthiosulfosäure von vornherein tatsächlich in zwei Richtungen verläuft.

Wenn es auch nicht gelungen ist, die Reaktion quantitativ in dem gewünschten Sinne verlaufen zu lassen, so ist trotzdem das eingangs gestellte Problem „Darstellung der Thioglykolsäure aus Essigthiosulfosäure" in befriedigender Weise gelöst.

Der Wert des Verfahrens beruht darauf, daß in einer Operation, ohne Abscheidung von Zwischenprodukten, in leicht ausführbarer Weise eine direkt verwendbare, wäßrige Lösung von Thioglykolsäure mit Ausbeuten von mehr als 80% der Theorie erhalten werden kann.

Das Verfahren ist auch vor allem zur schnellen und bequemen Gewinnung von Thioglykolsäure im Laboratorium geeignet[5]).

Zur Isolierung der reinen Säure wird die wäßrige Lösung in einem geeigneten Extraktionsapparat mit Aether extrahiert und der Aetherauszug nach Verdampfen des Aethers im Vakuum destilliert.

b) Verseifung durch Quecksilbersalze.

Da die Essigthiosulfosäure als Natriumthiosulfat aufzufassen ist, das am Sulfidschwefel durch den organischen Rest $CH_2 . CO_2H$ substituiert ist:

$$O_2S<\begin{matrix}S . CH_2 . CO_2Na\\ O\ Na\end{matrix}$$

[5]) Das Verfahren wurde am 6. Mai 1924 zum Patent angemeldet. (F. 56078 IV/12)

so war anzunehmen, daß es sich gegen Quecksilberchlorid wie Natriumsulfat selbst verhalten würde. Bekanntlich entsteht bei der Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Natriumthiosulfat Quecksilbersulfid und Natriumsulfat:

$$O_2S<\begin{matrix}S\,Na\\O\,Na\end{matrix} + Hg\,Cl_2 + H_2O = HgS + Na_2SO_4 + 2HCl$$

Die angestellten Versuche bestätigen auch, daß bei der Reaktion zwischen essigthiosulfosaurem Natrium und Quecksilberchlorid Verseifung eintritt, die S — S Bindung gelöst wird, und somit neben Schwefelsäure ein Thioglykolsäurederivat entsteht.

Es bildet sich allerdings nicht thioglykolsaures Quecksilber, vielmehr je nach den Bedingungen:

$$\text{I. } CH_2<\begin{matrix}CO_2H\\S.Hg.Cl\end{matrix} \qquad \text{II. } (CO_2H.CH_2.S)_2Hg$$

Chlormercurithioglykolsäure oder Mercuri — bis — thioglykolsäure.

Dies ist in gewissem Sinne merkwürdig, denn analog dem Verhalten des Bariums könnte erwartet werden, daß das zweiwertige Quecksilber ebenfalls ringschließend die Sulfhydryl- und Carboxylgruppe absättigen würde.

I. Läßt man 1 Mol Quecksilberchlorid auf 1 Mol essigthiosulfosaures Natrium einwirken, so bildet sich Chlormercurithioglykolsäure.

$$O_2S<\begin{matrix}S.CH_2.CO_2Na\\O\,Na\end{matrix} + HgCl_2 + H_2O = CH_2<\begin{matrix}CO_2H\\S.Hg.Cl\end{matrix} + HCl + Na_2SO_4$$

Einen analogen Reaktionsverlauf beschreibt Bunte[6]) bei der Einwirkung von Quecksilberchlorid auf aethyltioschwefligsaures Natrium:

$$O_2S<\begin{matrix}S.C_2H_5\\O\,Na\end{matrix} + HgCl_2 + H_2O = C_2H_5.S.Hg.Cl + HCl + NaHSO_4$$

II. 1 Mol Quecksilberchlorid und 2 Mol essigthiosulfosaures Natrium reagieren mit einander unter Bildung der Mercuri—bis—thioglykolsäure.

$$2\,O_2S<\begin{matrix}S.CH_2CO_2Na\\O\,Na\end{matrix} + HgCl_2 + 2\,H_2O = (CO_2H.CH_2.S)_2Hg + 2HCl + 2Na_2SO_4$$

[6]) B. 7, 648.

Hierbei entsteht zunächst ein chlorhaltiges Zwischenprodukt, das erst nach längerem Kochen chlorfrei wird und die reine Mercuri—bis—thioglykolsäure liefert.

Die beiden Quecksilberthioglykolsäuren lösen sich in Sodalösung unter Bildung zweier Salze:

a.) $CH_2<\begin{matrix}CO_2Na\\S.Hg.Cl\end{matrix}$ b.) $(CO_2Na.CH_2.S)_2Hg$

Nach schwachem Ansäuern fallen die freien Säuren wieder aus. Durch Kochen der sodaalkalischen Lösung wird bei I das Quecksilber als Oxyd gefällt, während bei II keine Zersetzung eintritt. Das Quecksilber ist also in der Mercuri—bis—thioglykolsäure stärker gebunden als in der Chlormercurithioglykolsäure.

Die Bildung der freien Chlormercurithioglykolsäure und der freien Mercuri—bis—thioglykolsäure erklärt sich offenbar dadurch, daß die aus dem Quecksilberchlorid freiwerdende Salzsäure als stärkere Säure die schwache Carbonsäure in Freiheit setzt.

Es war daher anzunehmen, daß bei Anwendung von Quecksilberacetat nicht die freie Mercurithioglykolsäure, sondern thioglykolsaures Quecksilber entstehen würde, das die Essigsäure als schwächere Säure die Carbonsäure nicht frei zu machen vermag. Tatsächlich wird bei Einwirkung von Quecksilberacatat auf essigthiosulfosaures Natrium thioglykolsaures Quecksilber erhalten:

$$O_2S<\begin{matrix}S.CH_2.CO_2Na\\ONa\end{matrix} + Hg(CH_3CO_2)_2 + H_2O =$$

$$CH_2<\begin{matrix}CO_2\\S\end{matrix}>Hg + \begin{matrix}Na_2SO_4\\2\ CH_3CO_2H\end{matrix}$$

Die Umsetzung ist eine stark exotherme Reaktion.

Zur Identifizierung der drei genannten Verbindungen wurde die Thioglykolsäure durch Schwefelwasserstoff freigemacht und isoliert.

Die Mercuri—bis—thioglykolsäure und das thioglykolsaure Quecksilber wurden bereits von Peter Claesson[7]) aus Thioglykolsäure hergestellt. Die Chlormercurithioglykolsäure ist in der Literatur nicht beschrieben.

Die Verseifung der Essigthiosulfosäure durch Quecksilbersalze beruht offenbar auf der spezifischen Wirkung des Queck-

[7]) A. 187, 118.

silbers infolge seiner großen Affinität zum Sulfidschwefel; denn die aus dem Quecksilberchlorid freiwerdende Salzsäure würde zur vollständigen Verseifung nicht genügen, und die Essigsäure ist überhaupt nicht im stande, die Sulfogruppe abzuspalten. Weiter zeigte sich, daß durch die unmittelbare Anlagerung des Quecksilbers an den Sulfidschwefel die Verseifung anscheinend nur in dem gewünschten Sinne verläuft — Bildung von Thioglykolsäure und Schwefelsäure. Es fanden sich in der Mutterlauge ungefähr 95% bis 100% der verlangten Schwefelsäure. Bei Anwendung von Quecksilberchlorid wurde zwar beim Kochen des Reaktionsgemisches das Auftreten von schwefliger Säure beobachtet, deren Bildung aber hier wohl ausschließlich auf nachträgliche Oxydations- und Reduktionswirkung zurückzuführen ist. Bei Anwendung von Quecksilberacetat wird nicht gekocht, das thioglykolsaure Quecksilber fällt sofort aus und wird so jeder weiteren Einwirkung entzogen. In letzterem Falle trat daher schweflige Säure überhaupt nicht auf, und in der Mutterlauge konnten 100% der verlangten Schwefelsäure nachgewiesen werden.

Jm letzten Heft der Berichte ist eine Arbeit über Quecksilberverbindungen der Thiosalicylsäure von Georg Sachs und Heinrich Blessl enthalten. *)

Die Autoren haben folgende Umsetzungen vorgenommen:

I. $C_6H_4(SH)(CO_2H) + HgCl_2 = \underline{C_6H_4(SHgCl)CO_2H} + HCl$

II. $2\,C_6H_4(SH)(CO_2H) + Hg(CN)_2 = \underline{Hg(S.C_6H_4.CO_2H)_2} + 2\,HCN$

III. $C_6H_4(SH)(CO_2H) + Hg(CO_2.CH_3)_2 = \underline{C_6H_4<\overset{S}{CO_2}>Hg} + 2\,(CH_3.CO_2H)$

Die Thiosalicylsäure bildet also dieselben Quecksilberverbindungen wie die Thioglykolsäure.

Interessant ist, daß auch hier das innere Anhydrid (III.) bei der Umsetzung mit Quecksilberacetat entsteht.

c) Verseifung durch Kupfersalze.

Es war anzunehmen, daß auch Kupfer, analog dem Quecksilber, essigthiosulfosaures Natrium zu Thioglykolsäure und

*) Heft 8, 1925, Seite 1493.

Schwefelsäure verseifen würde. Die angestellten Versuche bestätigten diese Annahme. Bei Anwendung von Cuprisalzen traten, wie vorauszusehen war, Nebenreaktionen durch Oxydationswirkung ein, eine Störung, die bei Cuprosalzen wegfiel. Aber auch hier verlief die Spaltung nicht so glatt und einheitlich wie bei den Quecksilbersalzen. Zur näheren Orientierung wurde daher zunächst die Einwirkung von Kupfersalzen auf fertiggebildete Thioglykolsäure studiert.

Ueber Darstellung von Kupfersalzen der Thioglykolsäure liegt eine Arbeit von Claeson[8]) vor. Claeson versetzt thioglykolsaures Alkali mit Kupfersulfatlösung und erhält einen tintenblauschwarzen Niederschlag, der durch Ueberschuß von thioglykolsaurem Kali entfärbt wird. Das farblose Endprodukt erweist sich als ein Körper folgender Zusammensetzung:

$$CH_2 < \begin{matrix} CO_2H \\ S.Cu \end{matrix}$$

den Claeson Cuprosumthioglykolsäure nennt.

Ich fand die Claeson'schen Angaben, soweit sie die tatsächlichen Beobachtungen betreffen, bestätigt. Dagegen kann ich mich seiner Erklärung des Reaktionsverlaufes nicht anschließen. Er nimmt an, daß das dunkle Zwischenprodukt das Kupferoxydsalz der Thioglykolsäure ist, das durch einen Ueberschuß von Thioglykolsäure zum Oxydulsalz reduziert wird. Die Annahme, daß hier das Cuprisalz der Thioglykolsäure vorliegt, ist nicht zutreffend. Mit Mineralsäure erhält man eine Lösung des Zwischenproduktes, in der das Kupfer in der Cuprostufe vorliegt. Die Thioglykolsäure ist zum Teil zur Dithiosäure oxydiert und findet sich in der Mutterlauge vor. Aber auch in der ursprünglichen alkalischen Lösung dürfte nicht das Cuprisalz der Thioglykolsäure vorgelegen haben, da nicht einzusehen wäre, weshalb ein solches Salz so intensive Farbstärke aufweisen sollte. Für wahrscheinlicher halte ich das Vorliegen einer dem Chinhydron vergleichbaren Verbindung, die aus einer höheren und einer niederen Oxydationsstufe eines allerdings noch unbekannten Gerüstes besteht und sich aus Thioglykolsäure unter der oxydativen Einwirkung von Cuprisalz gebildet hat. Dabei ist sicher auch Komplexbildung am Kupferatom im Spiele. Eine ganz analoge Erscheinung ist die bekannte Eisenreaktion der Thioglykolsäure. Auch hier entsteht intensive Färbung

[8]) A. 187, 120.

— violett — durch Einwirkung eines sowohl oxydierenden, als auch komplexbildenden Metallsalzes bei Gegenwart von Alkali- oder Ammonsalzen. Als Endprodukt der Oxydation von Thioglykolsäure mit Cupri- und Ferrisalzen resultiert Dithiodiglykolsäure. Die farbigen Zwischenstufen sind nach meiner Auffassung als Komplexverbindungen einer intermediären Oxydationsstufe der Thioglykolsäure anzusehen.

Weit übersichtlicher liegen die Verhältnisse bei der Einwirkung von freier Thioglykolsäure auf Cuprisalz. Die Reaktion verläuft hier derart, daß die Cupriionen zu Cuproionen reduziert werden, während die Thioglykolsäure zu Dithioglykolsäure oxydiert wird und in die Mutterlauge geht. Die Cuproionen bilden augenblicklich mit noch unverändeter Thioglykolsäure Cuprothioglykolsäure, die als am Schwefel gekupferte Verbindung in saurem Medium unlöslich und jeder weiteren Einwirkung unzugänglich ist.

I. $2\,HS.CH_2.CO_2H + 2\,Cu^{\cdot\cdot}SO_4^{\prime\prime} \longrightarrow$

$$\begin{matrix} S.CH_2.CO_2^{\prime} \\ | \\ S.CH_2.CO_2^{\prime} \end{matrix} \Big\vdots \begin{matrix} Cu^{\cdot} \\ \\ Cu^{\cdot} \end{matrix} + 2\,H_2SO_4$$

II. $$\begin{matrix} S.CH_2.CO_2^{\prime} \\ | \\ S.CH_2.CO_2^{\prime} \end{matrix} \begin{matrix} Cu^{\cdot} \\ \\ Cu^{\cdot} \end{matrix} + 2HS.CH_2.CO_2H = \left\{ \begin{matrix} 2\,CuS.CH_2.CO_2H \\ S.CH_2.CO_2H \\ S.CH_2.CO_2H \end{matrix} \right.$$

Die beiden Vorgänge I und II sind untrennbar miteinander verbunden, sodaß die Gesamtreaktion durch folgende Gleichung dargestellt wird:

$$4\,HS.CH_2.CO_2H + 2\,CuSO_4 \longrightarrow 2\,CuS.CH_2.CO_2H + \begin{matrix} S.CH_2.CO_2H \\ | \\ S.CH_2.CO_2H \end{matrix} + 2\,H_2SO_4$$

Wendet man mehr Cuprisulfat an, als die Vorschrift obiger Gleichung angibt, so geht der Ueberschuß unverbraucht in die Mutterlauge. Die abgeschiedene Cuprothioglykolsäure wurde durch ihre charakteristischen Eigenschaften, die weiter unten angegeben sind, identifiziert.

Die vorstehenden Untersuchungen habe ich nur angestellt, um die Claeson'schen Angaben zu klären. Will man zu der von

Claeson als Cuprosumthioglykolsäure beschriebenen Cuprothioglykolsäure gelangen, so geht man am einfachsten von einem Cuprosalz aus. Aus gleichen Molen Kupferchlorür und freier Thioglykolsäure oder thioglykolsaurem Natrium entsteht Cuprothioglykolsäure, im ersteren Falle unter Freiwerden von Salzsäure.

I. $HS.CH_2.CO_2H + CuCl = CuS.CH_2.CO_2H + HCl$

II. $HS.CH_2.CO_2Na + CuCl = CuS.CH_2.CO_2H + NaCl$

Bemerkenswert erscheint noch, daß bei der Darstellung stets ein labiles, citronengelbes Zwischenprodukt auftritt, das sich erst nach Verreiben oder Erhitzen in das farblose, stabile Endprodukt verwandelt. Auch fertige Cuprothioglykolsäure, in Soda oder Salzsäure gelöst und durch Abstumpfen mit Salzsäure oder Verdünnen mit Wasser wieder zur Abscheidung gebracht, geht stets durch die gelbe Modifikation hindurch. Bei dem Versuch, den gelben Körper zu isolieren, zeigte sich, daß er an der Luft weit stärker oxydabel ist, als die farblose Modifikation. Die Analyse deutet auf einen Gehalt an Wasser.

Läßt man 2 Mol Kupferchlorür auf 1 Mol Thioglykolsäure einwirken, so entsteht nicht etwa Cuprothioglykolsäure, sondern stets eine kupferreichere, chlorhaltige, komplexe Verbindung, die auf 1 Mol Thioglykolsäure $1^1/_2$ Mol Kupfer und $^1/_2$ Mol Chlor enthält, während das restliche $^1/_2$ Mol Kupferchlorür in die Mutterlauge geht.

Die Analyse der komplexen Verbindung macht es wahrscheinlich, daß 2 Mol Thioglykolsäure unter Wasseraustritt mit 2 Kupfer zusammen getreten sind, wobei das Molekül noch 1 Mol Kupferchlorür in irgend einer Form angelagert enthält. Es handelt sich um kein Gemenge, sondern um einen kristallinischen Körper von konstanter Zusammensetzung, für den sich aber eine plausible Konstitutionsformel nicht finden ließ. (Siehe „Thioglykolyl-Thioglykolsäure" Seite 26.)

Schwefelwasserstoff macht Thioglykolsäure frei, aber konstant nur $^1/_5$ der Menge, die dem Gesamtschwefelgehalt entsprechen würde.

Kocht man die Verbindung mit Soda oder Alkali, so scheidet sich ungefähr die Hälfte des Kupfers als Hydroxydul ab, während ein Körper in Lösung geht, der das typische Verhalten und die prozentuale Zusammensetzung der Cuprothioglykolsäure hat, dessen Schwefel aber wieder nur zu $^4/_5$ mit Jod reagiert.

Ich kehre nun zu dem eigentlichen Ziel zurück — essigthiosulfosaures Natrium mit Cuprosalzen zu verseifen. Kocht man essigthiosulfosaures Natrium mit 1 bis 2 Mol Kupferchlorür, so entsteht eine chlorhaltige komplexe Kupferverbindung, aus der sich Cuprothioglykolsäure mit Natronlauge extrahieren läßt. Ein einheitliches Produkt von konstanter Zusammensetzung ließ sich nicht erreichen.

Verseift man dagegen essigthiosulfosaures Natrium in der eingangs beschriebenen Weise mit Salzsäure, so läßt sich aus der abgestumpften Verseifungslösung mit Kupferchlorür Cuprothioglykolsäure mit einer Ausbeute von 70% ausfällen. Dies ist der einfachste und bequemste Weg, um zur Cuprothioglykolsäure zu gelangen.

III. Kondensationsprodukte der Thioglykolsäure.

Thioglykolid.

Bei der Gehaltsbestimmung der Thioglykolsäure ergab die alkalimetrische Titration stets einen höheren Wert als die jodometrische Titration. Nach wochenlangem Aufbewahren in luftdicht verschlossener Flasche und abermaliger Titration wurde ein Konstantbleiben des Alkalititers, dagegen eine Abnahme des Jodtiters festgestellt.

Bereits Klason[9]) hat auf diese Unstimmigkeit hingewiesen. Er berichtet, ohne analytisches Zahlenmaterial anzuführen, daß der Alkalititer einen geringeren Gehalt als der Jodtiter ergibt und daß ersterer bei längere Zeit luftdicht aufbewahrter Thioglykolsäure weiter zurückgeht, während der Jodtiter gleich bleibt. Die Klason'sche Säure zeigte also das entgegengesetzte Verhalten wie die von mir titrierten Säuren. Ersterer erklärt dieses eigenartige Verhalten der Thioglykolsäure durch Verunreinigung mit Thioglykolid $CH_2<\begin{matrix}CO-\\S-\end{matrix}$ einem dem Glykolid analogen Körper. Nach seinen eigenen Angaben verbraucht aber Thioglykolid kein Jod; es wird jedoch in Alkali gelöst, hat also Alkaliverbrauch. Der Widerspruch in Klasons Angaben ist nur dadurch zu erklären, daß Klason das Ergebnis der Jodtitration mit dem der Alkalititration verwechselt haben muß. Es wurde nun versucht, das Thioglykolid aus der Thioglykolsäure zu isolieren.

Als Rückstand der Vakuum-Destillation reiner Thioglykolsäure verblieb eine beim Erkalten erstarrende, in Wasser größtenteils unlösliche Masse, die sich auch in kalter Sodalösung nicht löste. In kochender Sodalösung und in Natronlauge erfolgte Lösung mit tiefgelber Farbe. Nach dem Ansäuern trat, im Gegensatz zu vorher, Jodverbrauch auf, und die Lösung gab die Eisenreaktion auf Thioglykolsäure. Der Rückstand zeigte also Lactoncharakter und bestand zweifellos im wesentlichen aus Thioglykolid.

Es gelang mir, zwei Körper von verschiedenem Schmelzpunkt und verschiedener Löslichkeit zu isolieren, die beide Zusammensetzung und Verhalten von Thioglykolid zeigten.

Das Thioglykolid vom Schmelzpunkt 86°—88° konnte aus Benzol umkristallisiert werden. Die Molekulargewichtsbestimmung

[9]) B. 39, 734.

nach Rast ergab 225.00. Es liegt somit ein trimolekulares Thioglykolid vor.

$$\left(CH_2<\begin{matrix}CO-\\S\ -\end{matrix}\right)_3 \quad Sm.\ 86^0 - 88^0;\ Mol.\ Gew.\ 222.00$$

Wahrscheinlich ist dieses Thioglykolid identisch mit einem von Klason aus dem Destillationsrückstand isolierten, benzollöslichen, nicht näher beschriebenen Körper.

Das zweite Thioglykolid vom Schmelzpunkt 132°—135°, der Hauptbestandteil des Rückstandes, war in Benzol unlöslich. Die Molekulargewichtsbestimmung nach Rast ergab 362.00 und 333.00. Es ist anzunehmen, daß hier ein fünffachmolekulares Thioglykolid vorliegt

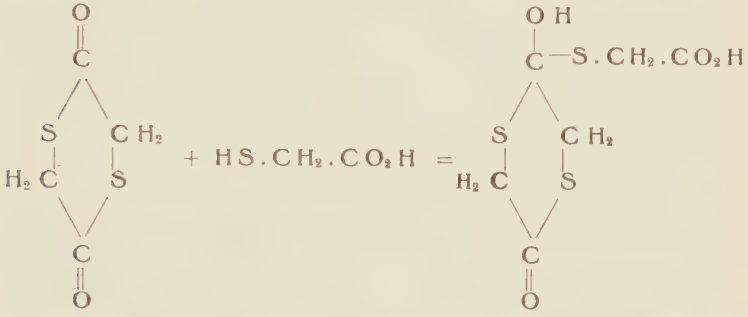
$$\left(CH_2<\begin{matrix}CO-\\S\ --\end{matrix}\right)_5 \quad Sm.\ 132^0 - 135^0;\ Mol.\ Gew.\ 370.00$$

Thioglykolid — Thioglykolsäure.

Läßt man Thioglykolsäure mit konzentrierter Salzsäure längere Zeit stehen, so entsteht ein farbloser, chlorfreier Körper, der mit Jod nicht reagiert, aber weder mit Dithiodiglykolsäure noch mit Thioglykolid identisch ist. Er ist in Wasser und Alkohol schwer löslich, kristallisiert in silberglänzenden Schuppen und schmilzt unter Zersetzen bei 208°–209°. Seine prozentuale Zusammensetzung entspricht einer Kondensation von 3 Mol Thioglykolsäure unter Austritt von 2 Mol Wasser. Der Körper stellt eine zweibasische Säure dar, die mit Natronlauge ein wohl definiertes Dinatriumsalz bildet. In Soda löst er sich unter Aufbrausen und wird aus der Lösung des Natronsalzes durch Mineralsäure unverändert ausgefällt. Das Produkt verträgt kurzes Kochen mit Sodalösung oder Natronlauge, erst durch stundenlanges Erhitzen mit Natronlauge tritt Zersetzung ein unter teilweiser Bildung von Thioglykolsäure. Aus der Alkalititration ergibt sich scharf ein Aequivalentgewicht von 119,88 im Mittel. Die Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunktserhöhung in Pyridin (232,70 218,10) entspricht innerhalb der üblichen Fehlergrenze 3 Mol Thioglykolsäure weniger 2 Mol Wasser (240,27) und dem doppelten Aequivalentgewicht.

Diese Tatsachen lassen sich am besten deuten durch die Annahme, daß 3 Mol Thioglykolsäure derart zusammengetreten sind, daß sich an den 6-Ring eines bimolekularen Thioglykolids

Thioglykolsäure so angelagert hat, daß unter Auflösung der Doppelbindung der Wasserstoff an den Sauerstoff getreten ist unter Bildung einer O H Gruppe und der Rest $S-CH_2-CO_2H$ an das Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe.

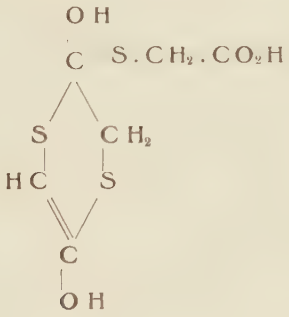


Daß ein Körper obiger Konstitution als zweibasische Säure reagieren kann, ist anzunehmen, da der Komplex, an dem die O H Gruppe sitzt, dadurch, daß sein Kohlenstoffatom bereits mit zwei stark elektronegativen Schwefelatomen und einem elektronegativen Rest CH_2.... beladen ist, stark elektronegativen Charakter annimmt.

Dieser Formulierung entsprechen folgende Tatsachen:

1. prozentuale Zusammensetzung = $C_6H_8O_4S_3$ = 3 Mol $HS-CH_2-CO_2H$ weniger $_2H_2O$.
2. Molekulargewicht 240,27.
3. Das Vorliegen einer zweibasischen Säure.
4. Indifferenz gegen Jod.
5. Auftreten von Thioglykolsäure als Spaltprodukt.

Es lag nahe, zur Erklärung der zweibasischen Funktion des Körpers eine Umlagerung der Ketoform in die Enolform anzunehmen:

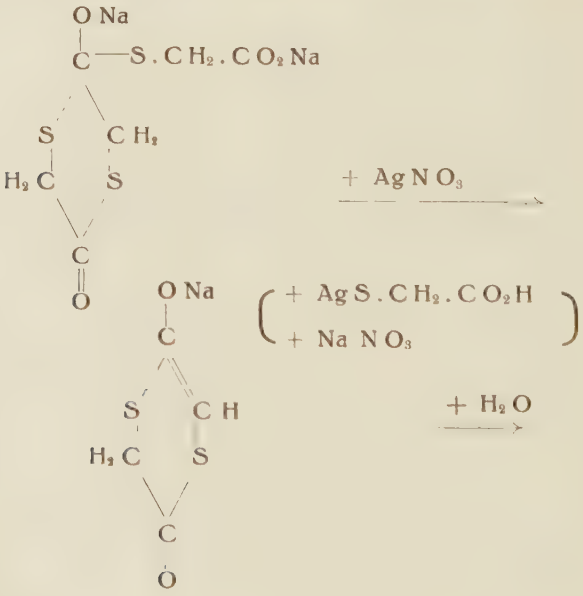


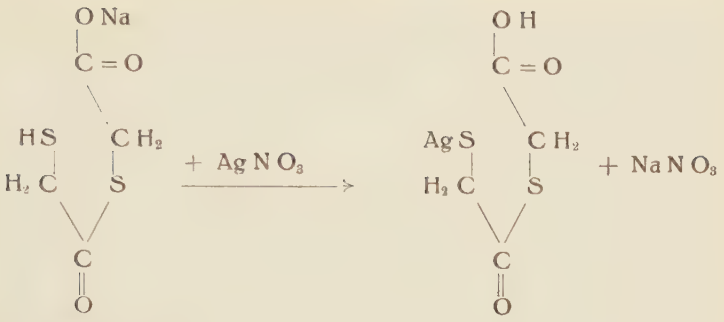
Ein sicherer Beweis hierfür konnte aber nicht erbracht werden, da sich die zum Enol gehörende C = C Bindung mit Sicherheit nicht nachweisen ließ.

Jod wird nicht verbraucht und Brom wird in so großer Menge addiert, wie es nur einer vollständigen Oxydation entsprechen kann. Permanganat wird in sodaalkalischer Lösung deutlich entfärbt, aber ebenfalls in so großer Menge, daß eine weitergehende Oxydation sicher ist. Da aus diesen Reaktionen das Vorhandensein einer Doppelbindung nicht einwandfrei hervorgeht, möchte ich der Thioglykolid-Thioglykolsäure die Ketoform zuschreiben.

Reduktion mit Zink und Salzsäure oder Zink und Alkali, ebenso Veresterungsversuche mit Alkohol und Schwefelsäure oder Salzsäuregas und mit Dimethylsulfat ergaben kein eindeutiges Resultat.

Dagegen zeigte die Einwirkung von Silbernitrat und Silberacetat auf das Dinatriumsalz des Körpers, die zum normalen Silbersalz führen sollte, ein überraschendes Ergebnis. Bei gelinder Einwirkung von 2 Mol Silbernitrat in der Kälte fiel in quantitativer Ausbeute eine komplexe Silberverbindung aus, deren Analysen in erster Annäherung auf ein molekulares Gemisch von Silberthioglykolsäure und Silber-anhydro-bis-thioglykolsäure hindeuten und dessen Entstehung sich durch folgende Formelbilder veranschaulichen läßt:





es entstehen also:

$Ag\,S\,.\,C\,H_2\,.\,C\,O_2\,H$ = Silberthioglykolsäure

$Ag\,S\,.\,C\,H_2\,.\,C(=O)-S\,.\,C\,H_2\,.\,C\,O_2\,H$ = Silber - anhydro - bis - thioglykolsäure

Das Silber sprengt zunächst dank seiner Affinität zu Schwefel das, infolge der Anlagerung, labiler gebundene Mol Thioglykolsäure ab und bildet Silberthioglykolsäure. Das restierende Mononatriumthioglykolid ist als solches unbeständig und unterliegt der sofortigen Hydrolyse unter Bildung von Mononatriumanhydro-bis-thioglykolsäure, die sich gleichzeitig mit dem zweiten Mol Silbernitrat in der angedeuteten Weise zu Silber-anhydro-bisthioglykolsäure umsetzt.

Diese auf der Elementaranalyse und Silberbestimmung beruhende Annahme wird noch wahrscheinlicher durch die Tatsache, daß sowohl die Jodtitration als auch die Carbonyltitration $\frac{2}{3}$; von dem betragen, was monomolekulare Silberthioglykolsäure erfordern würde. Es muß also neben 1 Mol Silberthioglykolsäure 1 Mol Silber-anhydro-bis-thioglykolsäure vorliegen, in der sowohl 1 Carboxyl als auch eine S H Gruppe durch innere Kondensation verschwunden sind.

Die Anhydro-bis-thioglykolsäure, oder Thioglykolyl-Thioglykolsäure, begegnete uns bereits bei der Einwirkung von überschüssigem Kupferchlorür auf Thioglykolsäure.

Die Thioglykolsäure scheint also befähigt zu sein, unter Wasserabspaltung längere Ketten zu bilden analog der Glykolsäure [10])

$$H\,O\,.\,C\,H_2\,.\,C\,O\,.\,O\,H\,.\,+\,H\,.\,O\,.\,C\,H_2\,.\,C\,O_2\,H \longrightarrow$$

$$H\,O\,.\,C\,H_2\,.\,C(=O)-O\,.\,C\,H_2\,.\,C\,O_2\,H$$

[10]) B. 1917, 1. 949.

und analog der Aminoessigsäure.

$$H_2N.CH_2.CO\boxed{OH + H}HN.CH_2.CO_2H \longrightarrow$$

$$H_2N.CH_2.\overset{\overset{O}{\|}}{C} - HN.CH_2.CO_2H$$

Die Isolierung der Thioglykolyl-Thioglykolsäure gelang weder hier noch beim Kupfersalz dieser Säure. Beim Versuch wurde stets monomolekulare Thioglykolsäure erhalten.

Einschränkend ist zu bemerken, daß die Silberbestimmung stets etwas mehr Silber ergab, als allen plausiblen Formulierungen entsprach, gleichzeitig ergab die Carboxyltitration stets ein Minus, beide Abweichungen standen aber in aequivalentem Verhältnis, so daß die Annahme berechtigt ist, daß noch eine geringe Beimengung vorhanden ist, die außer schwefelgebundenem Silber auch carboxylgebundenes Silber enthält.

Beim Kochen der Thioglykolid-Thioglykolsäure mit 2 Mol Silberacetat wurden 2 Mol fast reine Silberthioglykolsäure erhalten. Der Rest, für den kein Silber mehr vorhanden war, entzog sich dem Nachweise. Bei Kochen mit 3 Mol Silberacetat blieb das dritte Mol Silberacetat ungelöst. Bei Anwendung von 3 Mol Silbernitrat wirkte das dritte Mol oxydierend.

Das Studium der Einwirkung der Silbersalze läßt also mit Bestimmtheit erkennen, daß Aufspaltung des Körpers zu Thioglykolsäure eintritt. Dies steht in vollster Uebereinstimmung mit der angenommenen Konstitutionsformel.

Es muß hier noch als besonders bemerkenswert erwähnt werden, daß sich in reiner, destillierter Thioglykolsäure, die vor ungefähr einem Jahre von der Firma Kahlbaum bezogen wurde, ein geringer, farbloser, amorpher Niederschlag gebildet hatte, der sich als Thioglykolid-Thioglykolsäure erwies. Der Körper zeigte dasselbe chemische Verhalten, wie der von mir durch Einwirkung von conc. Salzsäure auf reine Thioglykolsäure erhaltene. Er wurde mit demselben identifiziert durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt. Damit ist erwiesen, daß sich die Thioglykolid-Thioglykolsäure auch in reiner Thioglykolsäure bei langem Aufbewahren von selbst bildet.

IV. Alkalische Spaltung der Dithiodiglykolsäure.

Bei der Prüfung, ob die rohe, wässerige Thioglykolsäurelösung zur Weiterverarbeitung ohne Schaden mit Alkali neutralisiert werden kann, stellte sich überraschender Weise heraus, daß der Gehalt an Thioglykolsäure durch vorübergehendes Alkalischmachen und wieder Ansäuern regelmäßig zunahm unter gleichzeitigem Auftreten von Schwefelwasserstoff. Reine Thioglykolsäure wird, wie auch meine Kontrollversuche bestätigen, durch Alkali nicht angegriffen. Es mußte sich also bei obiger Reaktion um eine Zersetzung der in der Lösung enthaltenen Dithiodiglykolsäure handeln.

Zur Aufklärung des Sachverhaltes wurde nach bekannten Verfahren[11]) dargestellte, schmelzpunktreine Dithiodiglykolsäure der Einwirkung von Alkali ausgesetzt. Hierbei wurden folgende Beobachtungen gemacht:

1. Wird Dithiodiglykolsäure, die keinen Jodverbrauch zeigt, mit starkem Alkali bei gewöhnlicher Temperatur übersättigt und wieder angesäuert, so hat es, nach dem Jodverbrauch zu schließen, den Anschein, als ob die Hälfte der Dithiodiglykolsäure in Thioglykolsäure übergegangen wäre. Die charakteristische Eisenreaktion zeigt, daß tatsächlich in der Lösung Thioglykolsäure vorliegt.
2. Wird Dithiodiglykolsäure mit starkem Alkali gekocht und mit Salzsäure angesäuert, so tritt Schwefelwasserstoff auf, und die Jodtitration ergibt, daß nun weit mehr als die Hälfte der Dithiodiglykolsäure in Thioglykolsäure übergegangen ist. Bei sehr großem Alkaliüberschuß wurden unter den im praktischen Teil beschriebenen Bedingungen konstant 62.50 % der angewandten Dithiodiglykolsäure in Thioglykolsäure umgewandelt. Der Rest des ursprünglich in der Dithiodiglykolsäure enthaltenen Schwefels, 37.50 % des Schwefels —, wurde als Schwefelwasserstoff wieder gefunden. Die Thioglykolsäure wurde durch Jodtitration bestimmt und durch Aetherextraktion mit nachfolgender Destillation isoliert und identifiziert. Der Schwefelwasserstoff wurde als Schwefelkupfer, später mit größerer Genauigkeit als Schwefelsilber gefunden.

Es ist auffällig, daß Reduktionsprodukte wie Thioglykolsäure und Schwefelwasserstoff ohne Zusatz eines Reduktions-

[11]) Frdl. VIII, 81. — A 339, 357.

mittels entstehen. Dies kann nur dadurch möglich sein, daß ein anderer Teil des Moleküls entsprechend oxydiert wird. Die Lösung mußte daher auch ein Oxydationsprodukt, nämlich Oxalsäure, enthalten. Die Vermutung wurde denn auch durch den analytischen Befund bestätigt, und zwar gehen konstant 25% der angewandten Dithiodiglykolsäure in Oxalsäure über. Die Oxalsäure konnte aus der essigsauer gemachten Lösung als Calciumoxalat gefällt werden, bei sehr konzentriertem Arbeiten schied sie sich schon in der ursprünglichen, alkalischen Lösung als reines Natriumoxalat aus. Die an 100% noch fehlenden 12.50% der Dithiodiglykolsäure können sich nur in Glykolsäure umgewandelt haben. Der Schwefelwasserstoff wurde genau in der Menge gefunden, wie er dem Zerfall der Dithiodiglykolsäure in Oxalsäure und Glykolsäure entspricht.

Der analytische Befund ergibt, daß die Spaltung nach folgendem Schema verläuft:

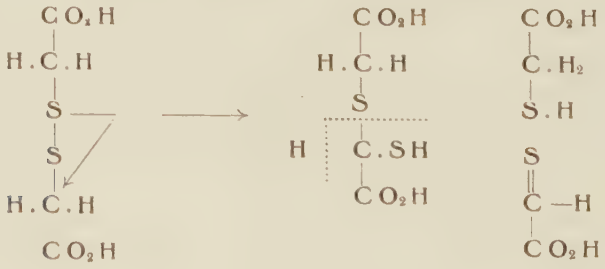
$$4\ \begin{matrix} S.CH_2.CO_2H \\ | \\ S.CH_2.CO_2H \end{matrix} + 5\,H_2O = 5\,SH.CH_2CO_2H +$$

Dithiodiglykolsäure — Thioglykolsäure

$$OHC.H_2.CO_2H + 2\,(CO_2H)_2 + 3\,H_2S$$

Glykolsäure — Oxalsäure — Schwefelwasserstoff

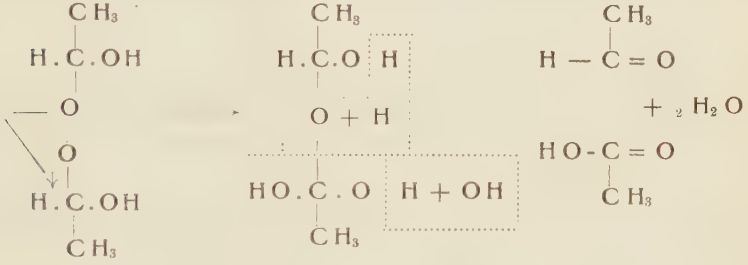
Dieses konstant auftretende, einfache Zahlenverhältnis der entstehenden Moleküle wird durch folgende Reaktionen erklärt: 1. Dithiodiglykolsäure lagert sich unter dem Einfluß von starkem Alkali in der Kälte um in ein hypothetisches Thio-Halbacetal, das sofort in seine beiden Bestandteile, Thioglykolsäure und Thioglyoxylsäure, zerfällt.



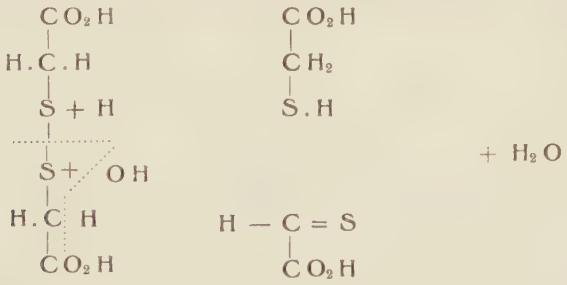
Eine solche Reaktion würde sich darstellen als eine Oxydation des einen Kohlenstoffatoms durch einen superoxydisch gebundenen Schwefel und Spaltung dieser superoxydischen Bindung — entfernt analog der Oxydation von Aldehyd mit molekularem Sauerstoff zu Essigsäure, wobei ein primär entstehendes Mol Acetpersäure das zweite Mol Acetaldehyd oxydiert, indem die Superoxydbindung getrennt wird. Was sich bei der Oxydation des Acetaldehyds in Essigsäure intermolekular abspielt, tritt hier intramolekular ein.

Eine vollkommenere Analogie mit dem von mir angenommenen Mechanismus zeigt der Reaktionsverlauf bei einem analogen Sauerstoffderivat, das kürzlich Wieland und Rau [12]) beschrieben haben.

Das Dioxaethylperoxyd - erhalten aus 2 Mol Acetaldehyd und Wasserstoffsuperoxyd - wird durch Alkali derart gespalten, daß durch Selbstoxydation und Reduktion essigsaures Natrium, Acetaldehyd und Wasser entstehen.



Die beiden Umsetzungen unterscheiden sich nur dadurch, daß in dem von Wieland beschriebenen Falle die beiden Kohlenstoffatome noch je ein Hydroxyl tragen. Im übrigen ist der Wieland'sche Fall das Sauerstoff-analogon zu der Schwefelverbindung der vorliegenden Arbeit. Formell einfacher ließe sich der Mechanismus des Reaktionsverlaufes so darstellen, daß die Schwefelbrücke durch Wasseranlagerung aufgespalten würde:



[12]) A. 436, 259.

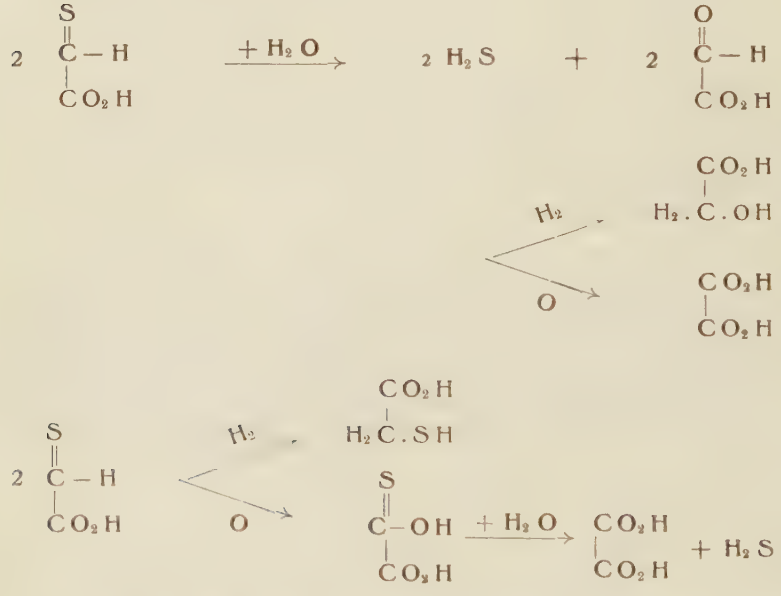
2. Die Thioglykolsäure ist gegen Alkali beständig.

Die unbeständige Thioglyoxylsäure unterliegt bei der weiteren Einwirkung von Alkali in der Hitze zwei verschiedenen Reaktionen, nämlich:

a) der Verseifung zu Schwefelwasserstoff und Glyoxylsäure, welch letztere bekanntlich die Cannizzaro'sche Reaktion eingeht, d. h. durch Selbstoxydation und Reduktion in Oxalsäure und Glykolsäure zerfällt.

b) direkt der Cannizzaro'schen Reaktion, indem sie in Thioglykolsäure und Thiooxalsäure zerlegt wird. Letztere liefert durch Verseifung Schwefelwasserstoff und Oxalsäure.

Die Analyse ergibt, daß beide Reaktionen a) und b) zu 50% nebeneinander hergehen. Ihr Verlauf läßt sich durch folgende Formelbilder veranschaulichen:



Eine analoge Reaktion haben Frerichs und Wild[13]) mit Dithiodiglykolsäureanilid ausgeführt. Die Entstehung der von ihnen beschriebenen Spaltprodukte bestätigt die Richtigkeit obiger Theorie.

[13]) A. 360, 105.

Ausdehnung des Thiosulfatverfahrens auf die Halogenfettsäuren allgemein.

Zur Prüfung, ob sich die Halogenfettsäuren allgemein der beschriebenen Reaktion unterwerfen lassen, wurden folgende Umsetzungen zum Gegenstand der Untersuchung gemacht:

Ueberführung von

α-Brompropionsäure in α-Thiomilchsäure;

α-Brombuttersäure in α-Thiobuttersäure;

Brombernsteinsäure in Thioäpfelsäure;

Zur Nomenklatur möchte ich folgendes bemerken:

Die genetische Beziehung zu den Halogenfettsäuren würde nahelegen, die Mercaptancarbonsäuren als Sulfhydrylfettsäuren, SH = Sulfhydrylgruppe, zu bezeichnen. Demgemäß entspricht:

der Chloressigsäure die Sulfhydrylessigsäure
der Brompropionsäure die Sulfhydrylpropionsäure
der Brombuttersäure die Sulfhydrylbuttersäure
der Brombernsteinsäure die Sulfhydrylbernsteinsäure

Der Ausdruck „Mercaptanfettsäuren" führt zu der Schwierigkeit, daß man für Thioglykolsäure logischerweise „Mercaptanessigsäure" sagen müßte, während die Thioglykolsäure auch als „Mercaptancarbonsäure" zu bezeichnen ist. Der Widerspruch rührt daher, daß das Wort „Mercaptan" in zweierlei Sinne gebraucht wird. Die Bezeichnung „Sulfhydrylfettsäuren" ist daher vorzuziehen. Will man aber die Homologen der Thioglykolsäure entsprechend dem eingebürgerten Namen „Thioglykolsäure" als Thiosäuren bezeichnen, so muß man sie analog der Thioglykolsäure auf die Oxysäuren beziehen. Die Thiobuttersäure müßte dann Thiooxybuttersäure genannt werden, wie dies auch Bülmann mit Recht tut. Da aber der Ausdruck Thiooxybuttersäure wegen der Betonung der nicht mehr vorhandenen Hydroxylgruppe etwas störendes hat, so hat sich in der Literatur allgemein der Ausdruck „Thiobuttersäure" eingebürgert.

Zur Darstellung von Thiosäuren liegen bis jetzt folgende Verfahren vor:

1. Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Halogenfettsäuren nach Klason — siehe Einleitung. Dieses Verfahren, das bei der Thioglykolsäure gute Ausbeuten liefert, ist für die höheren Homologen ungeeignet, da die entstehenden Produkte zu einem großen Prozentsatz durch Sulfidsäuren verunreinigt sind.

2. Allgemein anwendbar ist das Verfahren nach Biilmann[14]): Zerlegung der Xanthogenatfettsäuren durch alkoholisches Ammoniak — siehe Einleitung. Die so erhaltenen Säuren sind Gemische von Thio- und Dithiosäuren, die Biilmann durch Reduktion in reine Thiosäuren überführt.
2. Für die Thiomilchsäure liegt noch ein besonderes Verfahren vor: Sättigen einer wässerigen Lösung von Brenztraubensäure mit Schwefelwasserstoff und Reduktion mit Zink und konzentrierter Salzsäure:

$$CH_3.CO.CO_2H + 2\,H_2S \longrightarrow CH_3.CH.(SH).CO_2H + H_2O + S$$

Diesem Verfahren gegenüber würde das Thiosulfatverfahren eine Vereinfachung bedeuten.

Die Kondensation der drei genannten Halogenfettsäuren mit Natriumthiosulfat wird genau wie bei der Chloressigsäure durchgeführt und ergibt auch dieselben Ausbeuten. Da die Natronsalze der entstehenden Thiosulfosäuren außerordentlich leicht löslich sind und sich durch Kristallisation von dem gebildeten Bromnatrium nicht trennen lassen, wurden zur Identifizierung die Bariumsalze rein dargestellt und analysiert. So wurden folgende drei Salze erhalten:

α-propionthiosulfosaures Barium $\begin{matrix} CH_3.CH.CO_2 \\ | \\ S.SO_3 \end{matrix} > Ba, {}_2H_2O$

α-butterthiosulfosaures Barium $\begin{matrix} CH_3\ CH_2.CH.CO_2 \\ | \\ S.SO_3 \end{matrix} > Ba, {}_2H_2O$

Bernsteinthiosulfosaures Barium $\begin{matrix} CH_2.CO_2 \\ | \\ CH.S.SO_3 \\ | \\ CO_2ba \end{matrix} > Ba, {}_2H_2O$

Zur Verseifung der Thiosulfosäuren, also zur Darstellung der entsprechenden Thiosäuren, werden wieder die rohen Kondensationslösungen verwandt. Im Gegensatz zur Thioglykol- und Thioäpfelsäure erleiden die Thiomilch- und Thiobuttersäure beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure Zersetzung.

Es zeigt sich aber, daß das α-propionthiosulfosaure Natrium und das α-butterthiosulfosaure Natrium schon bei so

[14]) A. 339, 351—72.

gelinder Temperatur verseift werden, daß das schädliche Kochen mit konzentrierter Salzsäure vermieden werden kann. Etwa 10 Min. langes Digerieren mit Salzsäure auf dem Dampfbad genügt, um die Reaktion durchzuführen. Bei allen Verseifungen entsteht sofort schweflige Säure, ein Beweis, daß die bei der Thioglykolsäure genau beschriebene Nebenreaktion allgemein auftritt. Da die genannten Thiosäuren der Oxydation zu Disulfidsäuren in noch weit höherem Maße unterliegen als die Thioglykolsäure, muß in allen Phasen unter peinlichstem Luftabschluß gearbeitet werden. Unter Beachtung dieser Vorsichtsmaßregeln werden Ausbeuten von ungefähr 80% der Theorie an Thiosäuren in Form ihrer wässerigen Lösungen erhalten. Die aus letzteren Lösungen erhaltenen Rohprodukte sind Gemische von Thiosäuren und Disulfidsäuren. Aus diesen Gemischen werden die reine α-Thiomilchsäure und die reine α-Thiobuttersäure durch die Vakuumdestillation erhalten.

α - Thiomilchsäure - $CH_3 . CH . (SH) . CO_2H$ - 8mm 97° - 98°
α - Thiobuttersäure - $CH_3 . CH_2 . CH (SH) . CO_2H$ - 10mm 113°

Die Thioäpfelsäure und die Dithioäpfelsäure lassen sich weder durch Destillation noch durch Kristallisation trennen. Durch Reduktion der Disulfidsäure mit Natriumamalgam erhält man ein einheitliches Produkt.

Thioäpfelsäure $CO_2H . CH_2 . CH . (SH) . CO_2H$ Schm. 150°.

Weiterhin wurde festgestellt, daß die drei Thiosulfosäuren, ebenso wie die Essigthiosulfosäure, durch Mercurisalze quantitativ und ohne Nebenreaktion verseift werden. Es wurden folgende drei Quecksilbersäuren, bezw. Quecksilbersalze, erhalten.

I. Mercuri - bis - α - thiomilchsäure: $\left(CH_3 . CH{<}^{CO_2H}_{S-}\right)_2 Hg$

II. α - Thiobuttersaures Quecksilber: $CH_3 . CH_2 . C . H . CO_2$ mit S und Hg

III. Mercuri - mono - thioäpfelsäure: $CH_2 . CO_2H$ / $hg\,S . CH . CO_2\,hg$

Aus den angestellten Versuchen geht somit hervor, daß die α-Halogenfettsäuren ganz allgemein mit Natriumthiosulfat Thio-

sulfosäuren bilden, die ihrerseits durch Abspaltung der Sulfogruppe die entsprechenden α-Thiosäuren ergeben.

Das Darstellungsverfahren, das bezüglich der Ausbeuten den bislang bekannten Verfahren mindestens gleich zu setzen ist, bietet diesen gegenüber durch seine leichte und einfache Ausführung wesentliche Vorteile.

Die Disulfide der α-Thiomilch- und α-Thiobuttersäure sind bereits in der Literatur beschrieben. Es wurde deshalb von ihrer Darstellung abgesehen. Dagegen ist die Dithiodiäpfelsäure noch nicht beschrieben worden. Biilmann hat zwar Thioäpfelsäure in wässeriger Lösung mit Ferrisalz oxydiert, das entstandene Oxydationsprodukt aber nicht isoliert. Rosenheim und Stadler[15]) haben die Thioäpfelsäure nach dem Biilmann'schen Verfahren hergestellt und mit Jod titriert. Sie fanden, daß in bicarbonatalkalischer Lösung auf 1 Mol Säure 5 Mol Jod verbraucht werden, und folgern hieraus, daß sich die Thioäpfelsäure nicht wie die bereits beschriebenen Thiosäuren mit Jod zur Disulfidsäure oxydieren läßt, sondern, daß die Oxydation weitergeht bis zur Sulfinsäure.

Meine Versuche bestätigten, daß Thioäpfelsäure in bicarbonatalkalischer Lösung weit mehr als ein Jod verbraucht. Dagegen verhält sie sich in saurer Lösung gegen Jod wie alle übrigen Thiosäuren. Ein Mol Jod oxydiert ein Mol Thioäpfelsäure in saurer Lösung zur Dithiodiäpfelsäure. Es gelang mir, die Dithiodiäpfelsäure darzustellen und als reinen Körper zu isolieren.

Es empfiehlt sich, die Jodtitration der Thiosäuren allgemein in saurer Lösung vorzunehmen. Ich habe die Beobachtung gemacht, daß der Jodverbrauch bei Titration in bicarbonatalkalischer Lösung stets ein etwas größerer war als bei Titration in saurer Lösung. Auch Klason[16]) hat bereits diese Beobachtung bei der Thioglykolsäure gemacht.

Zu den vorstehenden Untersuchungen der Kondensation von Halogenfettsäuren mit Natriumthiosulfat und Abspaltung der Sulfogruppe wurden bisher nur α-Halogenfettsäuren herangezogen. (Die Brombernsteinsäure ist eine α- und β-Halogensäure zugleich.) Man wird nach den bisherigen Erfahrungen den Eintritt der Reaktion der Gegenwart des α-Halogenatoms zuschreiben. Deshalb erschien es mir von Interesse, auch eine n u r β-halogen-

[15]) J. pr. (2) 15, 79.
[16]) B. 39, 739.

substituierte Fettsäure der gleichen Reaktion zu unterwerfen. Hier bot sich die durch die Arbeiten von Krollpfeiffer leicht zugängliche β-Chlorpropionsäure als günstigstes Ausgangsmaterial. Die Untersuchung ergab, dass die Kondensation des β-chlorpropionsauren Natriums mit Natriumthiosulfat glatt und quantitativ verläuft. Ebenso läßt sich die Sulfogruppe durch kurzes Kochen mit Salzsäure abspalten, und es entsteht die β-Thiomilchsäure in einer Ausbeute von 84% der Theorie. Durch Vakuumdestillation wird die reine

β-Thiomilchsäure — 7.5 mm — 106°

erhalten.

In einer Nebenreaktion entsteht β-Dithiodilactylsäure, die sich infolge ihrer Schwerlöslichkeit im Gegensatz zu den anderen Vertretern ihrer Klasse bequem isolieren läßt. Es zeigt sich somit, daß das Thiosulfatverfahren auch zu den β-Mercaptancarbonsäuren führt.

Erläuterungen zum praktischen Teil.

1. Die Abkürzung — [1]) Seite 44 —

5,0/500/50 = 34,20 ccm n/10 Jodlös.

50 = 45,00 ccm n/10 NaOH bedeutet:

5,0 g der Substanz werden in Wasser gelöst und auf 500 ccm aufgefüllt.

50 ccm dieser Lösung verbrauchen 34,20 ccm n/10 Jodlösung.

50 „ „ „ „ 45,00 „ „ NaOH.

2. Zur titrimetrischen Bestimmung der Mercaptancarbonsäuren sei folgendes bemerkt:

Die Basizität der Mercaptancarbonsäuren richtet sich nach der Zahl der Carboxylgruppen; mit Alkali titrierbar ist nur die Carboxylgruppe.

Die S H Gruppe ist mit Jod titrierbar nach der Gleichung:

$$2\,HS\text{-} + 2\,J = \text{-}S\text{-}S\text{-} + 2\,HJ.$$

1 Jod = 1 Thiosäure.

Da, wo Jod- und Alkalititration nicht übereinstimmen, (die Jodtitration ist höher als die Alkalititration) liegt ein Gemisch von Thio- und Dithiosäure vor, oder, falls es sich um destillierte Thiosäure handelt, ist dieselbe mit dem im theoretischen Teil näher beschriebenen lactonartigen Körper (bei der Thioglykolsäure dem Thio-Glykolid) verunreinigt.

3. siehe Seite 49[*])

S 16.86%

mit Jod titrierter S 7.13%.

Diese Analysenzahlen besagen folgendes: Der Gesamtschwefelgehalt der Substanz beträgt laut gravimetrischer Bestimmung 16.86%. Hiervon sind mit Jod titrierbar nach obiger Gleichung 7.13%.

7.13% S liegen somit in Form einer Thiosäure vor; die Differenz, 9.73% S, kommt einer Dithio- oder Anhydroverbindung zu

Obige Erläuterungen sind in allen analogen Fällen sinngemäß anzuwenden.

Versuchsteil.

I. Salze der Essigthiosulfosäure

Darstellung der rohen Lösung von essigthiosulfosaurem Natrium.

(Kondensationslösung)

283.50 g (3 Mol) Monochloressigsäure 100%
500.00 ccm Wasser
159.00 g ($1^1/_2$ Mol) Soda 100%
744.60 g (3 Mol) Natriumthiosulfat 100%
(bezw. die entsprechenden Mengen der Rohprodukte).

Man löst die Monochloressigsäure kalt in Wasser, neutralisiert mit Soda, läßt diese Lösung in das in seinem Kristallwasser geschmolzene Natriumthiosulfat unter Rühren einlaufen, erhitzt zum Sieden und erhält 2 Minuten im Sieden. Die Reaktion ist nun beendet, was man auch am Farbenumschlag von gelb nach schwach rot erkennt. Die Menge des nicht umgesetzten Thiosulfats wird durch Jodtitration festgestellt. Man erreicht so eine Kondensation von 97—99% der Theorie. Die Lösung enthält 33% ihres Gewichts essigthiosulfosaures Natron. Sie ist unbegrenzt haltbar.

Essigthiosulfosaures Natrium, $CH_2 < \begin{matrix} CO_2Na \\ S.SO_3Na \end{matrix}$ Mol. Gew. 216.13

Dampft man obige Kondensationslösung auf dem Dampfbad zur Trockne, so erhält man eine schneeweiße Salzmasse, die aus 1 Mol essigthiosulfosaurem Natrium und 1 Mol Kochsalz besteht, also rohes essigthiosulfosaures Natrium von einem Reingehalt von 78.90%.

Analyse des Rohproduktes:

0.2450 g — 0.0779 g CO_2 — 0.0211 g H_2O; 1.000 g — 1.656 g $BaSO_4$ — 0.7545 g Na_2SO_4 — 36.07 ccm $n/_{10}$ $AgNO_3$.

Das Rohprodukt enthält also 21.10% Kochsalz.

	gefunden	berechnet für $C_2 H_2 O_5 S_2 Na_2 + Na Cl$
C	8.68%	8.74%
H	0.97%	0.73%
S	22.76%	23.35%
Na	24.41%	25.13%
Cl	12.80%	12.91%

Für die meisten Zwecke, soweit man nicht die rohe Kondensationslösung direkt verwendet, ist dieses trockene essigthiosulfosaure Natrium brauchbar. Eine völlige Befreiung dieses Rohproduktes vom Kochsalzgehalt ist wegen der Leichtlöslichkeit der beiden Salze nur mit Verlust möglich. Zum Zwecke der Analyse wurde die Reinigung wie folgt durchgeführt:

Durch Eindampfen der Kondensationslösung auf dem Dampfbad und öfteres Abschöpfen der Salzkruste erhält man eine Mutterlauge von essigthiosulfosaurem Natrium, die nur noch wenig Kochsalz enthält. Man verdünnt diese Mutterlauge wieder mit Wasser und gibt soviel eines Gemisches aus gleichen Teilen Alkohol und Aether zu, bis Kristalle ausfallen. Die erste und zweite Fällung enthalten in der Regel noch etwas Kochsalz, während die nächsten meistens ganz kochsalzfrei sind. Man erhält so schneeweiße, seidenglänzende feine Nadeln von reinem essigthiosulfosaurem Natrium. Dieses direkt gewonnene Salz ist mit dem durch Umsetzung von essigthiosulfosaurem Barium und Natriumsulfat dargestellten identisch.[17])

Analyse des essigthiosulfosauren Natriums:

1. direkt gewonnen:

0.2057 g — 0.0833 g CO_2 — 0.0236 g H_2O; 0.700 g — 1.517 g $BaSO_4$;
0.585 g — 0.3855 g Na_2SO_4.

2. über das Bariumsalz:

02176 g — 0.0876 g CO_2 — 0.0218 g H_2O; 0.732 g — 1.569 g $BaSO_4$;
1.0000 g — 0.647 g Na_2SO_4

	gefunden: 1.	2.	berechnet für $C_2 H_2 O_5 S_2 Na_2$
C	11.05%	10.89%	11.11%
H	1.25%	1.12%	0.93%
S	29.79%	29.44%	29.68%
Na	21.83%	20.95%	21.29%

[17]) Purgotti, der das Natriumsalz nur auf letzterem Wege erhalten hat, bezeichnet es als hygroskopisch und sirupös; er hatte offenbar kein reines Präparat in Händen.

Das essigthiosulfosaure Natrium reagiert neutral, ist in Wasser sehr leicht löslich, dagegen in den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich. An der Luft ist es beständig und kann weit über 100° ohne Zersetzung erhitzt werden. Durch Kochen mit Wasser wird es allmählich zersetzt. Mit Salzsäure gekocht, tritt Spaltung ein in Thioglykolsäure, Dithiodiglykolsäure, saures schwefelsaures Natrium und schweflige Säure. Die Spaltprodukte entstehen in ganz verschiedenen Mengen, je nachdem man kurz oder lang kocht und mit weniger oder mehr Salzsäure (siehe Tabelle I. Abschnitt: Darstellung der Thioglykolsäure). Beim Kochen des essigthiosulfosauren Natrons mit starker Alkalilauge wird das Molekül zerstört. Es wurden nach dem Ansäuern schweflige Säure, Schwefel, Oxalsäure und Kohlensäure nachgewiesen.

Essigthiosulfosaures Barium $CH_2<\begin{matrix}S.SO_3\\CO_2-\end{matrix}>Ba, 2H_2O$ Mol.Gew. 343,50

Zur Identifizierung der Essigthiosulfosäure stellte ich noch das von Purgotti bereits beschriebene essigthiosulfosaure Barium her:

108.07 g ($^1/_2$ Mol) essigthiosulfosaures Natrium in Form der rohen Kondensationslösung;

122.16 g ($^1/_2$ Mol) Bariumchlorid;

350.00 g Wasser.

Das Bariumchlorid wird heiß in Wasser gelöst und zu der Kondensationslösung gegeben. Nach einer Klärfiltration stellt man die Lösung zur Kristallisation beiseite. Aus drei Kristallisationen wurden zusammen 157.00 g, also 94% der Theorie, essigthiosulfosaures Barium gewonnen. Das Salz wird aus heißem Wasser umkristallisiert. Es kristallisiert in kleinen Prismen mit 2 Mol Wasser.

Die Analyse ergab:

1.0000 g — 0.6805 g Ba SO_4 für S — 1.364 g Ba SO_4 für Ba;

Mikro 4.316 mg — 1.05 mg CO_2 — 0,72 mg H_2O;

	gefunden:	berechnet für $C_2H_2O_5S_2Ba, 2H_2O$.
C	6.63%	6.99%
H	1.83%	1.76%
Ba	40 05%	39 99%
S	18 73%	18.66%

Das essigthiosulfosaure Barium wird durch Kochen mit Wasser nicht zersetzt, dagegen durch Salzsäure wie das Natriumsalz gespalten.

II. Darstellung der Thioglykolsäure.

$HS.CH_2.COOH$ Mol. Gew. 92.09

a) Vorversuche.

Um die günstigsten Bedingungen der Verseifung festzustellen und die Nebenreaktion möglichst auszuschließen, wurden systematische Vorversuche mit Variationen der physikalischen und chemischen Bedingungen angestellt und in die Tabelle I eingetragen. In Gruppe 1) wurde 1 Mol reines essigthiosulfosaures Natrium mit 1 Mol Salzsäure verschiedene Zeiten gekocht; in Gruppe 2) wurde die Menge der Salzsäure variiert. Da anzunehmen war, daß es nicht auf die absolute Menge der Salzsäure, sondern auf die Jonenkonzentration ankommt, wurde in Gruppe 3) eine konzentriertere Lösung der Verseifung unterworfen. Die Versuche 11 und 12 bestätigten obige Annahme. Bei 4 Mol Salzsäure auf 1 Mol essigthiosulfosaures Natrium wurden bei 15 Minuten langem Kochen eine Verseifung von 95% und eine Ausbeute von 85—86% der Theorie an Thioglykolsäure erreicht. Kürzeres oder längeres Kochen beeinträchtigt die Ausbeute, wie Gruppe 4) zeigt. Versuch Nr. 16 bestätigt in besonders klarer Weise, daß bei längerem Kochen mit derselben Menge Salzsäure die Ausbeute an Thioglykolsäure wieder zurückgeht, was auch bereits die Versuche der Gruppe 1), aber nicht so drastisch, erwiesen hatten.

Die Möglichkeit weiterer Konzentration wurde mit der bequem zugänglichen rohen Kondensationslösung geprüft.

Da die Jonenkonzentration bei der Verseifung die Hauptrolle spielt, war anzunehmen, daß die Verseifung mit Schwefelsäure noch günstigere Resultate liefern würde. In der Tat wurde dies durch die angestellten Versuche der Gruppe 5) und 6) bestätigt. Es zeigt sich hier aber, daß die Oxydation der Thioglykolsäure zu Dithiodiglykolsäure durch längeres Kochen sehr viel schneller vor sich geht als bei der Verseifung mit Salzsäure. Beim Arbeiten mit großen Mengen ist eine so kurze Erhitzungsdauer von 5—10 Minuten praktisch nicht durchführbar, sodaß also im Großen nur Verseifen mit Salzsäure in Frage kommt.

Während Kochen von 1 Mol roher Kondensationslösung mit 2 Mol Salzsäure eine geringe Ausbeute an Thioglykolsäure gab, zeigten die Versuche der Gruppe 8), daß ein 10 %iger Ueberschuß an Salzsäure genügt, um eine Ausbeute von 80—85% der Theorie an Thioglykolsäure zu erreichen.

Bei den Versuchen der Gruppe 9) wurde der Verseifungslösung Bariumchlorid zugegeben, um die freiwerdende Schwefelsäure sofort zu binden und somit der nachträglichen Reduktion zu entziehen. Dadurch sollte versucht werden, eine möglichst quantitative Ausbeute zu erreichen. Andererseits sollte festgestellt werden, ob das Auftreten von schwefliger Säure und die damit verbundene Oxydation der Thioglykolsäure zu Dithiodiglykolsäure nur auf Reduktions- und Oxydationswirkung beruhen, oder ob die Verseifung tatsächlich nach zwei Richtungen verläuft, wie im theoretischen Teil angenommen ist.

Verseifung des essigthiosulfosauren Natriums.

A. des reinen Salzes.

I. mit Salzsäure

(sämtliche Versuche sind in Stickstoffatmosphäre ausgeführt).

	Gefunden		Umgerechnet auf % des Schwefelgehaltes der ursprünglichen SO_3H Gruppe in Form von:		Summe	Gefunden	Umgerechnet auf % des Schwefelgehaltes des ursp. Thiogl. Restes.
	als H_2SO_3	als H_2SO_4	H_2SO_3	H_2SO_4	% S	$SH.CH_2.CO_2H$	% S
Gruppe 1) 1/100 Mol essigthiosulfosaures Natrium in 25 cm³ Wasser gelöst mit 1/100 Mol Salzsäure verschiedene Zeiten gekocht							
1. 15 Min.	0.0082 g	0.1403 g	1.00%	14.31%	15.31%	0.0276 g	3.00%
2. 30 „	0.0221 g	0.2336 g	2.70%	23.82%	26.52%	0.0460 g	5.00%
3. 60 „	0.0488 g	0.1773 g	5.60%	18.08%	23.68%	0.0571 g	6.20%
4. 120 „	0.1514 g	0.2914 g	18.40%	29.99%	48.39%	0.0958 g	10.40%
Gruppe 2) Dieselbe Lösung mit verschiedenen Mengen Salzsäure 15 Minuten gekocht.							
5. 2/100 Mol	0.0094 g	0.1479 g	1.15%	15.08%	16.23%	0.1197 g	13.00%
6 3/100 „	0.0139 g	0.2836 g	1.70%	28.91%	30.61%	0.2155 g	23.40%
7. 4/100 „	0.0242 g	0.5403 g	2.95%	55.09%	58.04%	0.4476 g	48.60%
8 5/100 „	0.0254 g	0.6513 g	3.10%	66.40%	69.50%	0.5526 g	60.00%
9. 10/100 „	0.0266 g	0.9189 g	3.14%	93.69%	96.83%	0.8069 g	87.60%
10. 25/100 „	0.0287 g	0.9252 g	3.50%	94.50%	98.00%	0.8049 g	87.40%
Gruppe 3) 1 100 Mol essigthiosulfosaures Natrium in 10 cm³ Wasser gelöst mit verschiedenen Mengen Salzsäure 15 Minuten gekocht.							
11. 3 100 Mol	0.0410 g	0.8605 g	5.00%	89.78%	94.78%	0.7552 g	82.00%
12. 4/100 „	0.0324 g	0.8891 g	3.95%	90.65%	94.60%	0.7884 g	85.60%
Gruppe 4) Dieselbe Lösung mit 4/100 Mol Salzsäure verschiedene Zeiten gekocht.							
13. 5 Min.	0 0271 g	0.7752 g	3.30%	79.04%	82.34%	0 6742 g	73.20%
14. 15 „	0 0324 g	0.8891 g	3.95%	90.65%	94.60%	0.7884 g	85.60%
15. 30 „	0 0414 g	0.8891 g	5.11%	90.65%	95.76%	0.7552 g	82.00%
16. 60 „	0.0730 g	0 9029 g	8.90%	92.00%	100 90%	0.7184 g	78.00%

II. mit Schwefelsäure.

Gruppe 5) 2.5/100 Mol essigthiosulfosaures Natrium mit verschiedenen Mengen Schwefelsäure 5 Minuten gekocht.

Menge der Schwefelsäure	Ausbeute an Thioglykolsäure in %
1. 3/100 Mol	7.35%
2. 8/100 „	90.31%
3. 10/100 „	88.15%

Gruppe 6) Dieselbe Lösung mit 8/100 Mol Schwefelsäure verschiedene Zeiten gekocht.

Dauer des Kochens	
4. 2 Min.	86.44%
5. 5 „	90.31%
6. 10 „	89.20%
7. 15 „	85.17%

B. Verseifung der rohen Kondensationslösung.

Gruppe 7) 1 Mol rohe Kondensationslösung, 660 cm^3, mit genau 2 Mol Salzsäure gekocht.

1. 15 Min.	68.80%
2. 30 „	65.20%

Gruppe 8) Dasselbe mit 2.20 Mol Salzsäure.

3. 15 Min.	83.50%
4. 30 „	84.10%
5. 60 „	80.50%

Bei 50 Versuchen nach Gruppe 8 Nr. 4 wurden im Durchschnitt 82.30% der Theorie an Thioglykolsäure erhalten.

Gruppe 9) Dasselbe mit 2.20 Mol Salzsäure und 1 Mol Bariumchlorid.

6. 15 Min.	78.40%
7. 30 „	79.80%
8. 60 „	76.90%
9. 120 „	75.20%

Vorschrift zur Darstellung von Thioglykolsäure.

a) in wäßriger Lösung.

Auf Grund obiger Vorversuche ergab sich folgende Vorschrift zur Darstellung der Thioglykolsäure:

3 Mol essigthiosulfosaures Natrium in Form von 1980 cm^3 roher Kondensationslösung (33% Reingehalt)

3.3 Mol Salzsäure = 250 g conc. Salzsäure

werden eine halbe Stunde im Stickstoffstrom gekocht. Nach Verjagen der schwefligen Säure durch Stickstoff und nach dem Erkalten wird das ausgeschiedene Salz, Kochsalz und saures schwefelsaures Natron, abgenutscht und mit wenig verdünnter Salzsäure nachgewaschen. Im Filtrat wird die Thioglykolsäure durch Jodtitration bestimmt. Ungefähr 750 cm^3 dieser Lösung enthalten 1Mol Thioglykolsäure. Für viele Zwecke ist die Lösung direkt verwendbar.

Isolierung der Thioglykolsäure durch Extraktion und Destillation

2 Liter der rohen Verseifungslösung, laut Jodtitration circa 212.00 g Thioglykolsäure enthaltend, werden in einem geeigneten Extraktionsapparat mit 1.5 Liter Äether in zwei Teilen je 4 Stunden lang unter Lichtabschluß extrahiert. Der vom Äether befreite Auszug, circa 322.00 g besteht zu ungefähr 63% seines Gewichts laut Jodtitration aus Thioglykolsäure; es werden also 95% der in der Verseifungslösung enthaltenen Thioglykolsäure extrahiert.

Titration des Rohproduktes:

[1]) 5.0/500/50 = 34.20 ccm n/10 Jodlös. = 0.315 g Thioglykolsäure
50 = 45.00 ccm n/10 Na O H = 0.827 g „
Es liegt also eine 82.88 %ige Säure, auf einbasiche Thioglykolsäure berechnet, vor.
Der Ätherauszug besteht somit zu:
63.00% seines Gewichtes aus Thioglykolsäure
19.88% seines Gewichtes aus Dithiodiglykolsäure einschl. geringer Mengen Thioglykolid.
17.30% seines Gewichtes aus Wasser.

Das Rohprodukt wird mit Luftkühler im Vakuum der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei das Wasser zum Teil verdampft und in die Pumpe geht. Die Thioglykolsäure geht bei 106—108° und $^{12}/_{13}$ mm Druck als wasserhelle Flüssigkeit über. Als Rückstand verbleiben im Destillationskolben 70 g einer zähen, gelbbraunen Masse, die kalt erstarrt.

Ausbeute: 187.00 g einer 95 %igen Thioglykolsäure, also 89.10% der in dem extrahierten Rohprodukt enthaltenen Thioglykolsäure.

[1]) siehe Erläuterungen Seite 36.

Analyse der destillierten Thioglykolsäure:
0.1925 g — 0.1833 g CO_2 — 0.0708 g H_2O; 0.2990 g — 0.7510 g Ba SO_4.

	gefunden:	berechnet für $C_2H_4O_2S$.
C	25.98%	26.07%
H	4.12%	4.38%
S	34.50%	34.81%

Titration des Destillationsrückstandes:

7.00, 250, 25 = 9.70 ccm n/10 Jodlös. = 0.0893 g Thioglykolsäure.
25 = 70.00 „ n/10 Na O H = 0.6447 g „

Schüttelt man den Destillationsrückstand kalt mit Wasser, so bleibt nur sehr wenig ungelöst. Dieser Rest wird von Alkali mit stark gelber Farbe gelöst; mit Salzsäure wieder sauer gemacht zeigt er Jodverbrauch. Der im Wasser unlösliche Anteil des Rückstandes ist also Thioglykolid.

Wie obige Jod- und Alkali-Titrationen beweisen, ist der Destillationsrückstand eine 92.10 %ige Säure — auf Thioglykolsäure berechnet — und besteht zu:

12.70% aus Thioglykolsäure,
79.40% aus Dithiodiglykolsäure einschl. geringer Mengen Thioglykolid.

Die Gesamtaufarbeitung ergibt bezüglich der Ausbeute folgendes Bild:

	berechnet auf das jeweils vorhergehende Zwischenprodukt	berechnet auf Monochloressigsäure und Thiosulfat
Kondensation	98.00% d. Theorie an essigthios. Na	98.00% d. Theorie an essigths. Na
Verseifung	82.00% d. Theorie an Thioglykols.	80.00% „ „ Thioglykolsäure
Extraktion	95.80% d. Theorie an Thioglykols.	73.50% „ „ „
Destillation	89.10% d. Theorie an Thioglykols.	64.50% „ „ „

Quecksilbersalze der Thioglykolsäure

$CH_2 < \begin{matrix} S.Hg.Cl \\ CO_2H \end{matrix}$ Mol. Gew 327.10

Chlormercurithioglykolsäure

(bisher noch nicht beschrieben)

Ansatz:

1 Mol — 271.50 g — Quecksilberchlorid

1 Mol — 216.15 g — essigthiosulfosaures Natrium — in Form von roher Kondensationslösung

1000 cm^3 Wasser

Der heißen Quecksilberchloridlösung wird die rohe Kondensationslösung zugesetzt. Der in konzentrierter Lösung entstehende Niederschlag wird durch kurzes Erhitzen gelöst, die Lösung filtriert und zur Kristallisation beiseite gestellt. Das Kristallmehl wird nach dem Erkalten abgenutscht, mit Wasser, Alkohol und Äether ausgewaschen und im Exsikkator getrocknet.

Ausbeute: 91—95% der Theorie.

Analyse Präparat I. 0.1736 g — 0.0473 g CO_2 — 0.0159 g H_2O; 0.2740 g — 0.1900 g $BaSO_4$; 0.2020 g — 6.00 cm^3 n/10 Ag NO_3. 2.000 g — 1.4245 g Hg S — 56.00 cm^3 n/10 Jod

Analyse Präparat II. 0.1860 g — 0.0538 g CO_2 — 0.0176 g H_2O; 0.2490 g — 0.1670 Ba SO_4; 0.3230 g — 9.40 cm^3 n/10 Ag NO_3; 2,000 g — 1.4115 g Hg S — 60.06 ccm^3 n/10 Jod

	gefunden: I.	II.	berechnet für $C_2H_3O_2SClHg$
C	7.43%	7.89%	7.34%
H	1.04%	1.05%	0.92%
S	9.52%	9.21%	9.80%
Cl	10.53%	10.33%	10.84%
Hg	61.40%	60.85%	61.31%
Thioglykolsäure	25 45%	27 30%	27.82%

Zur Bestimmung der Thioglykolsäure wurden 2.00 g in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt, das entstehende Schwefelquecksilber abfiltriert, das Filtrat durch Kochen und Durchleiten von Kohlensäure von Schwefelwasserstoff befreit und nach dem Erkalten mit n/10 Jodlösung titriert. Die Differenz beruht auf Oxydation der Thioglykolsäure zu Dithiodiglykolsäure.

Zur weiteren Identifizierung wurde eine größere Menge durch Schwefelwasserstoff vom Quecksilber befreit und das Filtrat mit Aether extrahiert. Nach dem Verdampfen des Aethers blieb eine dicke, ölige Flüssigkeit zurück, die sich als Thioglykolsäure erwies.

In der Mutterlauge wurden 95.60% der theoretisch errechneten Menge Schwefelsäure gefunden. Also genau die Menge, die der Ausbeute an Chlormercurithioglykolsäure entspricht.

10 ccm = 1.115 g Ba SO_4 = 0.4685 g H_2SO_4

2000 ccm = 93.70 g H_2SO_4 = 95.60% der Theorie.

Chlormercurithioglykolsäure besteht aus feinen, glänzenden Kristallschuppen. Sie ist in Wasser und Alkohol kalt fast unlöslich, heiß löslich. In Soda ist die Säure unter Bildung eines Doppelsalzes $CH_2<\begin{matrix}COONa\\S.Hg\ Cl\end{matrix}$ kalt löslich; nach Zugabe eines geringen Ueberschusses Salzsäure fällt die Chlormercurithioglykolsäure wieder aus. Durch Kochen mit Sodalösung tritt Zersetzung ein unter Bildung von gelbem Quecksilberoxyd.

Schwefelwasserstoff fällt aus der salzsauren Lösung Quecksilbersulfid.

Mercuri—bis—thioglykolsäure $(CO_2H.CH_2.S)_2Hg$

(Direkte Darstellung aus essigthiosulfosaurem Natrium)

Ansatz:

$^1/_2$ Mol — 135.70 g Quecksilberchlorid

1 Mol — 216.15 g essigthiosulfosaures Natrium in Form von roher Kondensationslösung

1000 cm^3 Wasser

Das Quecksilberchlorid wird in dem Wasser heiß gelöst, die Kondensationslösung zugegeben und das Gemisch 20 Minuten lang am Rückflußkühler unter Rühren gekocht.

Ausbeute: 360.00 g — 94.30% der Theorie.

Dieses Rohprodukt, das noch 0.77% Chlor enthielt, wurde aus heißem Wasser umkristallisiert.

Ausbeute: 300 g — 78.30% der Theorie — bezogen auf essigthiosulfosaures Natrium.

Analyse: 0.1849 g — 0.0366 g CO_2 — 0.0273 g H_2O;

0.1720 g — 0.2070 g Ba SO_4;

2.000 g — 1,2180 g — Hg S — 102.00 cm^3 n/10 Jod.

gefunden:		berechnet für $C_4H_6O_4S_2Hg$
C	12.75%	12.54%
H	1.65%	1.58%
S	16.53%	16.75%
Hg	52.50%	52.40%
Thioglykolsäure	46.41%	47.54%

Die Thioglykolsäure wurde, wie bei Chlormercurithioglykolsäure angegeben, bestimmt. Die auf diesem kurzen Weg dargestellte Mercuri—bis—thioglykolsäure erwies sich als identisch mit der von Peter Claesson [18]) aus Thioglykolsäure und Quecksilberoxyd oder aus thioglykolsaurem Kalium und Quecksilberchlorid erhaltenen Säure, die ebenfalls zum Vergleich dargestellt wurde.

Die Mercuri—bis—thioglykolsäure ist in kaltem Wasser fast unlöslich. Leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol und Salzsäure Mit Soda bildet sich ein leicht lösliches Doppelsalz, aus dem durch schwaches Ansäuern die Säure wieder ausfällt. Durch Kochen mit Sodalösung tritt keine Zersetzung ein. Schwefelwasserstoff fällt aus der salzsauren Lösung Schwefelquecksilber aus, ebenso fällt aus der neutralen Lösung durch Ammonsulfid das Quecksilber aus.

Thioglykolsaures Quecksilber

$$CH_2 < \begin{matrix} CO_2 \\ S \end{matrix} > Hg \qquad \text{Mol. Gew. 290.66.}$$

(Direkte Darstellung aus essigthiosulfosaurem Natrium.)

Ansatz:

$^1/_4$ Mol — 80.00 g Mercuriacetat

$^1/_1$ Mol 54.10 g essigthiosulfosaures Natrium in Form von 400 ccm Wasser. Kondensationslösung.

Zu der heißen Lösung des Mercuriacetats wird die Kondensationslösung gegeben. Unter starker Selbsterhitzung fällt ein weißer Niederschlag aus, der nach dem Erkalten abgenutscht, mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen und im Exsikkator getrocknet wird.

Ausbeute: 70.00 g = 90.70% der Theorie.

[18]) A. 187, 118.

Analyse des thioglykolsauren Quecksilbers:

I. 0.1680 g — 0.0473 g CO_2 — 0.0186 g H_2O; 0.2955 — 0.2110 g Ba SO_4; 1.000 g — 0.7490 g Hg S; II. 1.000 g — 0.7560 g Hg S — 28.00. cm^3 n/10 Jod.

	gefunden: I.	II.	berechnet für $C_2H_4O_3SHg$
C	7.55%		7.77%
H	1.24%		1.31%
S	9.80%		10.38%
Hg	64.57%	65.17%	64.98%
Thioglykolsäure	25.75%		29.48%

Die Thioglykolsäure wurde bestimmt, wie bei Chlormercurithioglykolsäure angegeben ist.

In dem Filtrat wurde die gebildete Schwefelsäure bestimmt.

25 cm^3 = 1.4725 g Ba SO_4 = 0.6185 g H_2SO_4

1000 cm^3 = 24.740 g H_2SO_4 = 100.90% der Theorie.

Das thioglykolsaure Quecksilber ist in Wasser und Alkohol unlöslich, in verdünnter Salzsäure löslich.

Einwirkung von Cuprisulfat auf Natriumthioglykolat.

23,00 g — 0,20 Mol — Natriumthioglykolat.

50,00 g — 0,20 Mol — Kupfersulfat.

Die Kupfersulfatlösung wird zur Natriumthioglykolatlösung gegeben. Es entsteht ein blauschwarzer Niederschlag. Derselbe wird abgenutscht, ausgewaschen, getrocknet und bildet nunmehr ein graublaues Pulver. Ausbeute 21,00 g.

Analyse: 0.3010 g — 0.3690 g Ba SO_4; 0.1615 g — 0.0673 g CO_2 — 0.0273 g H_2O; 1.000 g — 0.4725 g Cu; 1.000 g — 22.30 ccm $n/_{10}$ Jod.

	Gefunden:
C	11,37 %
H	1,89 %
*S	16,86%
Cu	47,25%

Mit Jod titrierter S 7,13%.

Die Analysenzahlen passen zu keinem einheitlichen Körper.

Das Produkt ist in Wasser unlöslich, in Salzsäure fast farblos löslich, ebenso in Ammoniak. Mit Soda ausgekocht, geht der größte Teil in Lösung, während Kupferhydroxydul zurückbleibt. Aus der Sodalösung fällt nach Neutralisation mit Salzsäure Cuprothioglykolsäure.

*) siehe Erläuterung 3) Seite 36.

Einwirkung von Cuprisulfat auf f r e i e Thioglykolsäure.

18,50 g — 0,20 Mol — Thioglykolsäure
50,00 g — 0,20 Mol — Kupfersulfat.

Die Kupfersulfatlösung wird zur Thioglykolsäurelösung gegeben. Der rotbraune Niederschlag wird abgenutscht, ausgewaschen und getrocknet. Ausbeute: I. 17.00 g II. 18.00 g III. 18.00 g.

Analyse: 0,1808 g — 0,0945 g CO_2 — 0,0339 g H_2O; 0.2000 g — 0.2846 g $BaSO_4$; 1.000 g — 0.4180 g Cu.

	gefunden:	berechnet für C_2H_3SCu
C	14,26%	15,54%
H	2,10%	1,94%
S	19.50%	20,73%
Cu	41,80%	41,06%

Der Körper ist in Salzsäure und Ammoniak farblos löslich, alles Kupfer liegt also in der Cuprostufe vor. Mit Soda tritt vollkommene Lösung ein, aus der nach schwachem Ansäuern ein zitronengelber Niederschlag ausfällt, der nach Verreiben farblos wird. Nach Ausfällen des Kupfers mit Schwefelwasserstoff tritt Jodverbrauch ein, und mit Aether läßt sich Thioglykolsäure extrahieren. Das obige Produkt ist also Cuprothioglykolsäure, die eine geringe, unbekannte Verunreinigung enthält.

Cuprothioglykolsäure.

$$CH_2 < \begin{matrix} CO_2H \\ SCu \end{matrix}$$ Mol. Gew. 154,40

Ansatz I:

$^1/_{10}$ Mol — 9,21 g Thioglykolsäure
$^1/_{10}$ Mol — 10.00 g Kupferchlorür
300 ccm Wasser.

Ansatz II:

$^1/_{10}$ Mol — 11,40 g thioglykolsaures Natrium
$^1/_{10}$ Mol — 10.00 g Kupferchlorür
300 ccm Wasser.

Das Kupferchlorür wird mit Wasser angeschlemmt und unter Rühren die Lösung der Thioglykolsäure oder des thioglykolsauren Natriums zugegeben. Es bildet sich ein zitronengelber Niederschlag, der nach längerem Rühren oder Erhitzen weiß wird. Nach dem Erkalten wird abgenutscht, mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet.

Ausbeute: I. 15,00 g II. 15,50 g = 100% der Theorie.

Analyse: Präparat I:

0.2027 g — 0.1128 g CO_2 — 0.0378 g H_2O;

0.2890 g — 0.4320 g $BaSO_4$;

2.000 g — 0.8150 g Cu — 98 00 ccm n/I0 Jod.

Präparat II:

0.3007 g — 0.1676 g CO_2 — 0.0540 g H_2O;

0.2980 g — 0.4420 g $BaSO_4$;

1.000 g — 0.4160 g Cu — 59.00 ccm n/10 Jod.

	gefunden: I.	II.	berechnet für $C_2H_3O_2SCu$
C	15,18%	15,20%	15,54%
H	2,09%	2,02%	1,94%
S	20,53%	20,37%	20,73%
Cu	40,75%	41.60%	41,06%

Die Cuprothioglykolsäure ist farblos und wird an der Luft allmählich grau bis graublau. In Wasser, Alkohol und Aether ist sie unlöslich, in Salzsäure und Ammoniak farblos löslich. Mit Soda digeriert geht sie in Lösung als cuprothioglykolsaures Natrium, auf Zusatz von Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion fällt wieder die freie Cuprothioglykolsäure aus.

Cuprosalz einer bis - anhydro - Thioglykolsäure.

$C_4H_4O_3S_2Cu_2$, Cu Cl Mol. Gew. 390,29.

9.21 g — 0,10 Mol — Thioglykolsäure

20,00 — 0,20 Mol — Kupferchlorür

300 ccm Wasser.

Das Kupferchlorür wird mit Wasser angeschlemmt und die Thioglykolsäure zugegeben. Es entsteht zunächst ein gelber, verschmierter Niederschlag, der sich allmählich durch Verrühren oder Erhitzen verteilt und kristallinisch wird. Die Kristalle werden abgenutscht, gut ausgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Die gelblichweiße Farbe geht hierbei allmählich in gelbgrün über.

Ausbeute: I. 22.00 g II. 23.00 g

Analyse I:

0.3027 g — 0.1347 g CO_2 — 0.0508 g H_2O; 0.299 g — 0.352 g $BaSO_4$; 1.000 g — 0 4810 g Cu; 1.000 g — 41 00 ccm n/10 Jod; 0,300 g — 7.80 ccm n/10 $AgNO_3$.

II.:

1.000 g — 0.4795 g Cu; 0.2725 g — 0.3170 g $BaSO_4$;
0.3000 g — 7.80 ccm n/10 $AgNO_3$; 1.000 — 82.00 ccm n/10 Jod.

	gefunden: I	II	berechnet für $C_4H_4O_3S_2Cu_2$, CuCl.
C	12,14%		12,20%
H	1,88%		1,77%
S	16,17%	15,98%	16,27%
Cu	48,10%	47,95%	48,50%
Cl	8,93%	9,23%	9,65%
mit Jod titrierter S	13,12%	13,12%	16,27%

Der Körper bildet feine gelbgrüne Blättchen, die in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich sind. Mit Salzsäure und Ammoniak tritt farblose Lösung ein. Die Jodtitration entspricht nur $^4/_5$ des Schwefelgehaltes.

Kocht man 5,00 g mit Natronlauge, so tritt Lösung ein unter Abscheidung von 1.0865 g Cu = 49% des Gesamtkupfergehaltes.

Aus der Alkalilösung fällt nach Neutralisation ein Körper von folgender prozentualer Zusammensetzung aus.

Analyse: 1.000 g — 0.3985 Cu; 1.000 g — 52.00 ccm n/10 Jod;
0.2960 g 0.4290 $BaSO_4$.

gefunden:	
S	19,99%
Cu	39,85%
mit Jod titrierter S	16,64%

Die Schwefel- und Kupferbestimmung stimmen fast genau auf Cuprothioglykolsäure, während die Jodtitration wieder nur $^4/_5$ des Schwefelgehaltes beträgt.

Einwirkung von Cuprosalz auf essigthiosulfosaures Natrium.

108,10 g — $^1/_2$ Mol — essigthiosulfosaures Natrium in Form von roher Kondensationslösung.
50,00 g — $^1/_2$ Mol — Kupferchlorür.

Das Gemisch wurde verschiedene Zeiten, $^1/_4$—1 Stunde, gekocht, der rotbraune bis graublaue Niederschlag abgenutscht, ausgewaschen und getrocknet.

Die Analysen verschiedener Produkte ergaben folgende prozentuale Zusammensetzung:

C	9,37%	9,55%	7,28%
H	1,44%	1,61%	1,62%
S	15,55%	17,60%	17,30%
Cu	53,02%	48,57%	51,15%
Cl	6,51%	4,14%	0,89%

Ein Teil dieser Produkte war in Soda löslich und konnte als Cuprothioglykolsäure identifiziert werden. Konstante, einheitliche Körper ließen sich nicht gewinnen.

Gehalt der Thioglykolsäure an Thioglykolid.

Die durch Vakuumdestillation erhaltene Thioglykolsäure wurde nochmals der Destillation unterworfen und titriert.

5.0/500/50 = 53.50 ccm n/10 Jod = 98.50% Thioglykolsäure

50 = 54.50 ccm n/10 Na O H = 100.40% „

Nach wochenlangem Aufbewahren in luftdicht verschlossener Flasche ergab dieselbe Säure folgende Titration:

2 6955/250/50 = 56.00 ccm n 10 Jod = 95.60% also Rückgang um 3.00%

50 = 58.50 ccm n/10Na O H = 100.00% also Konstanz.

(siehe theoretischer Teil, Seite 21.)

Isolierung der Thioglykolide.

Längere Zeit in luftdicht verschlossener Flasche aufbewahrte destillierte Thioglykolsäure wurde nochmals der Vakuumdestillation unterworfen. Der Rückstand wurde mit Wasser ausgeschüttelt und mit kalter Sodalösung versetzt. Es bildete sich ein weißer Niederschlag, der abgenutscht mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet wurde.

Analyse: 3.300 mg — 3.90 mg CO_2 — 0.89 mg H_2O; 4.901 mg — 15.46 mg $BaSO_4$.

	gefunden:	berechnet für C_2H_2OS
C	32.24%	32.41%
H	3.03%	3.72%
S	43.30%	43.28%

Der Körper ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, ebenso in kalter Sodalösung. Von kalter Natronlauge und kochender Sodalösung wird er mit stark gelber Farbe gelöst. Nach An-

säuern mit Salzsäure fällt er nicht wieder aus. Die Lösung zeigt jetzt Jodverbrauch und gibt die Eisenreaktion auf Thioglykolsäure.

Die Substanz schmilzt bei 108° –114°. Der unscharfe Schmelzpunkt deutet auf ein Gemisch verschieden molekularer Thioglykolide hin.

Mit Benzol ausgekocht ging ein kleiner Teil in Lösung, der nach dem Erkalten als weißes Pulver wieder ausfiel. Dies zeigte dieselben Eigenschaften wie die Gesamtsubstanz und hatte den Schmelzpunkt 86°—88°.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Rast ergab folgende Werte:

0.0118 g Substanz
0.1200 g Kampfer △ 17.5° m = 225,00

Hiernach liegt ein trimolekulares Thioglykolid vor.

Theorie: Mol. Gew. 222.

$$\left(C\,H_2 < \begin{matrix} C\,O \\ S \end{matrix}\right)_3$$

Der in Benzol unlösliche Hauptteil schmolz bei 132°—135°.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Rast ergab folgende Werte:

0.0125 g Substanz
0.1200 g Kampfer △ 11.5° m = 362.00
12.5° m = 353.00

Das Molekulargewicht deutet auf ein fünffachmolekulares Thioglykolid. Theorie: Mol. Gew. 370.00.

$$\left(C\,H_2 < \begin{matrix} C\,O \\ S \end{matrix}\right)_5$$

Thioglykolid — Thioglykolsäure.

$C_6\,H_8\,O_4\,S_3$ Mol. Gew. 240,27.

100,00 g reine destillierte Thioglykolsäure wurden in verschlossener Flasche mit
100,00 g konzentrierter Salzsäure

längere Zeit beiseite gestellt. Es fiel ein farbloser Körper aus, der nach Verdünnen mit Wasser abgenutscht und mit Wasser ausgewaschen wurde. Die Paste wurde in kalter Natronlauge gelöst, filtriert und mit Salzsäure übersättigt. Es fielen silberglänzende, feine Schuppen aus, die abgenutscht, ausgewaschen und bei 80° getrocknet wurden.

Ausbeute: 30.00 g = 30% der angewandten Thioglykolsäure

Analyse:

Prod. I 0.2226 g — 0.2437 g CO_2 — 0.0715 g H_2O; 0.2995 g — 0.8750 $BaSO_4$.

II 4.417 mg — 4.83 mg CO_2 — 1.30 mg H_2O; 7.228 mg — 21.000 mg $BaSO_4$.

III 4.300 mg — 4.70 mg CO_2 — 1.24 mg H_2O; 5.755 mg — 16.625 mg $BaSO_4$.

	gefunden:			berechnet für $C_6H_8O_4S_2$
	I	II	III	
C	29.87%	29.83%	29.82%	29.99%
H	3.59%	3.52%	3.22%	3.35%
S	40.13%	39.91%	39.66%	40.04%

I 0.5000 g = 4.15 ccm n/1 NaOH = Aequivalentgewicht 120.40
II. 0.5000 g = 4.20 „ „ „ „ = „ 119.04
III. 1.000 g = 8.32 „ „ „ „ = „ 120.20

Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunktserhöhung in Pyridin.

Substanz 0.1008 △ = 0.024° m = 218.10
„ 0.1865 △ = 0.040° m = 232.70

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Körpers siehe theoretischer Teil.

2.40 g wurden mit 50 ccm Wasser und 30 g Natronlauge auf dem Dampfbad am Rückflußkühler erhitzt und nach dem Erkalten mit Salzsäure angesäuert. Mit Eisenchlorid und Ammoniak tritt Violettfärbung ein. Bei der Jodtritation werden 122.00 ccm n/10 Jod verbraucht = 1.12 g Thioglykolsäure. Es sind also 46.60% des Körpers in Thioglykolsäure umgewandelt worden.

Dinatriumsalz der Thioglykolid-Thioglykolsäure.

$C_6H_6O_4S_3Na_2, H_2O$ Mol. Gew. 302.27.

2,40 g Thioglykolid-Thioglykolsäure werden mit Natronlauge genau neutralisiert und zur Trockne verdampft. Es resultiert ein weißes, in Wasser leicht lösliches Pulver.

Analyse: 0,2031 g — 0,1758 g CO_2 — 0,0440 g H_2O;
0.2570 — 0.6000 g $BaSO_4$; 1.000 g — 0.4750 g Na_2SO_4

	gefunden:	berechnet für $C_6H_6O_4S_3Na_2, H_2O$
C	23,61%	23,84%
H	2,42%	2,66%
S	32,06%	31,83%
Na	15,38%	15,22%

Aufspaltung der Thioglykolid-Thioglykolsäure mit Silbersalzen.

a) mit Silbernitrat.

Ansatz I. 2,40 g — $^1/_{100}$ Mol — Thioglykolid-Thioglykolsäure.
3,40 g — $^2/_{100}$ Mol Silbernitrat.

Die Thioglykolid-Thioglykolsäure wird mit Wasser angeschlemmt und mit Natronlauge neutralisiert. Der Lösung wird die wässerige Silbernitratlösung zugegeben. Es bildet sich ein gelblichweißer Niederschlag, der abgenutscht, ausgewaschen und getrocknet wird.

Ausbeute: 4.50 g = 100% der Theorie.

Analyse I.

0,1595 g — 0,0829 g CO_2 — 0,026 g H_2O; 0,3040 g — 0,426 g $BaSO_4$.

0,5000 g — 23.00 ccm n/10 Rhod.; 1.000 g — 40.00 n 10 Jod; 1 000 g — 3.75 ccm n/1 Na O H.

Analyse Prod. II.

0,1859 g — 0,1016 g CO_2 — 0,0323 g H_2O; 0,7000 g — 0,9700 g $BaSO_4$.

0 3000 g — 13.60 ccm n/10 Rhod.: 1.000 g — 40.00 n/10 Jod. — 1.000 — 3.80 ccm n/1 Na O H.

	gefunden:		berechnet für $C_6H_8O_5S_3Ag_2$.
	I	II	
C	14,18%	14,91%	15,25%
H	1,82%	1,94%	1,71%
S	19,25%	19,03%	20,03%
Ag	49,63%	48,96%	45,78%
mit Jod titrierter S	12,82%	12,82%	13,60%
Carboxyl	16,87%	17,10%	19,07%

Ansatz II. 2,40 g — $^1/_{100}$ Mol Thioglykolid-Thioglykolsäure.
5,10 g — $^3/_{100}$ Mol Silbernitrat.
behandelt wie Ansatz I.

Ansatz III. 2,40 g — $^1/_{100}$ Mol — Thioglykolid-Thioglykolsäure.
6,80 — $^4/_{100}$ Mol Silbernitrat.
behandelt wie Ansatz I.

Analysen:

Ansatz II. 0.2062 g — 0.0995 CO_2 — 0.0328 g H_2O;
0.3080 g — 0.3900 g $BaSO_4$; 0.500 g — 23.60 ccm n/10 Rhod.
1.000 g — 33.00 ccm n/10 Jod; 1.000 g — 3.80 ccm n/1 NaOH.

Ansatz III. 0,1848 g — 0,0942 g CO_2 — 0,0300 g H_2O;
1.000 g — 46.50 ccm n/10 Rhod.; 1.000 g — 31.00 ccm n/10 Jod.
1.000 g — 2.90 ccm n/1 NaOH.

		gefunden:	
		II.	III.
	C	13,17%	13,19%
	H	1,78%	1,81%
	S	17,39%	17,18%
	Ag	50,92%	50,22%
m. Jod titr.	S	10,56%	9,94%
Carboxyl		17,10%	13,05%

b) mit Silberacetat.

2,40 g — $^1/_{100}$ Mol — Thioglykolid-Thioglykolsäure.
3,40 g — $^2/_{100}$ Mol — Silberacetat.

Die Thioglykolid-Thioglykolsäure wird mit Natronlauge neutralisiert. Das Silberacetat wird heiß gelöst und beide Lösungen 10 Minuten gekocht. Der gelbgrüne Niederschlag wird abgenutscht und getrocknet.

Ausbeute: 2,50 g.

Analyse: 0,2392 g — 0,1005 g CO_2 — 0,0322 g H_2O;
0,3130 g — 0,345 g $BaSO_4$;
0.500 g — 25.90 ccm n/10 Rhod.

gefunden:		berechnet für $C_2H_3O_3SAg$
C	11,46%	12,06%
H	1,50%	1,50%
S	15,14%	16,08%
Ag	55,88%	54,20%

Die Analyse stimmt annähernd auf Silberthioglykolsäure.

Darstellung der Dithiodiglykolsäure.

Dithiodiglykolsäure wurde nach den Vorschriften von Claesson[19]) und Biilmann[20]) durch Oxydation der Thioglykolsäure mit Jod dargestellt. In der Literatur sind 2 Schmelzpunkte angegeben — 100° und 107—108°. Dem unscharfen Schmelzpunkt, 100°—104°, geht, wie ich fand, ein etwas zu hoher Schwefelgehalt, 35.77%, parallel, der auf eine geringe Verunreinigung mit Thioglykolid zurückzuführen ist. Bei Verwendung reiner destillierter Thioglykolsäure und Umkristallisieren der Dithiodiglykolsäure aus Chloroform erhielt ich eine reine Säure mit scharfem Schmelzpunkt von 107°—108°.

Analyse: 0.1675 g — 0.1607 g CO_2 — 0.0508 g H_2O;
0.2400 g — 0.6140 g Ba SO_4.

	gefunden:	berechnet für $C_4H_6O_4S_2$
C	26.20%	26.36%
H	3.39%	3.18%
S	35.14%	35.19%

Die nach Frdl. VIII. 81 aus Natriumdisulfid und Monochloressigsäure dargestellte Dithiodiglykolsäure war mit obiger Säure identisch.

Spaltung der Dithiodiglykolsäure durch Alkali.

Auch hier wurden zunächst wieder Vorversuche mit $^1/_{100}$ Mol Dithiodiglykolsäure angestellt (siehe Tabelle II. a). Die Dithiodiglykolsäure wurde mit verschiedenen Mengen Alkali kalt behandelt oder verschiedene Zeiten gekocht. Dann wurde mit Salzsäure übersättigt, der gebildete Schwefelwasserstoff durch Kochen unter Durchleiten von Stickstoff verjagt und in vorgelegter Jodlösung aufgefangen. In einem Teil der Mutterlauge wurde die gebildete Thioglykolsäure mit Jod titriert. Ein anderer Teil wurde ammoniakalisch und dann wieder essigsauer gemacht, und in dieser essigsauren Lösung wurde die Oxalsäure durch Chlorcalcium gefällt. Das abfiltrierte Calciumoxalat wurde mit Permanganat titriert. So wurden die günstigsten Bedingungen ermittelt und in einer größeren Serie von Hauptversuchen mit analytischer Genauigkeit bestätigt. (Tabelle II. b).

[19]) B. 14, 409.
[20]) A. 339, 358.

Aus diesen Analysen ergeben sich folgende Spaltungsprodukte:

Dithiodiglykolsäure geht über:

zu 62.50% in Thioglykolsäure (direkt bestimmt).
zu 25.00% in Oxalsäure (direkt bestimmt).
zu 12.50% in Glykolsäure (aus der Differenz).

100.00%

Der Schwefelgehalt der Dithiodiglykolsäure findet sich wieder:

zu 62.50% in der gebildeten Thioglykolsäure(direkt bebestimmt).
zu 37.50% als Schwefelwasserstoff (direkt bestimmt).

100.00%

Aus vorstehenden Zahlen ergibt sich einwandfrei, daß aus

4 Mol Dithiodiglykolsäure, entsprechend 8 Mol Thioglykolsäure entstehen:
5 Mol Thioglykolsäure
1 Mol Glykolsäure
2 Mol Oxalsäure und
3 Mol Schwefelwasserstoff.

Spaltung der Dithiodiglykolsäure durch Alkali.

Tabelle II a

			Kohlenstoffgerüst: von 100 T. angewendeter Dithiodiglykolsäure wurden wiedergefunden					Schwefel der Dithiodiglykolsäure: von 100 T. Schwefel der angewdt. Dithiodiglykolsäure wurden wiedergefunden.			
			als Thioglykolsäure		als Oxalsäure		% C Summe	als Schwefelwasserstoff		als Thioglykolsäure	% S Summe
			Gramm	% C	Gramm	% C		Gramm S	% S	% S	
Vorversuche.											
Gruppe 1) 1/100 Mol Dithiodiglykolsäure mit 8/100 Mol Na O H verschiedene Zeiten gekocht.											
1.	2 M.	kalt	0.5530 g	30.00%	Spuren		30.00%	0.0100 g	1.66%	30.00%	31.60%
2.	15 M.	gekocht	0.9370 g	50.80%	0.3370 g	18.75%	69.55%	0.1730 g	27.00%	50.80%	77.80%
3.	20 „	„	1.0590 g	57.50%	0.3600 g	20.00%	77.50%	0.1910 g	29.80%	57.50%	87.30%
4.	60 „	„	1.1320 g	61.50%	0 3720 g	20.75%	82.25%	0.1680 g	26.20%	61.50%	87.70%
5.	90 „	„	1.1320 g	61.50%	0 4000 g	22.20%	83.70%	0.1810 g	28.30%	61.50%	89.80%
Gruppe 2) Dasselbe mit 16/100 Mol Na O H verschiedene Zeiten gekocht.											
6.	2 M.	kalt	0.7140 g	38.80%	0.0340 g	1.87%	40 57%	0.0200 g	3.10%	38.80%	41.90%
7.	15 M.	gekocht	0.9720 g	52.80%	0.3360 g	18.70%	71.50%	0 1970 g	30.80%	52.80%	83.60%
8.	60 „	„	1.0730 g	58.30%	0.4270 g	23.70%	82.00%	0.2340 g	36.60%	58.30%	94.90%
Gruppe 3) Dasselbe mit 32/100 Mol Na O H 2 Min. kalt einwirken lassen.											
9.	2 Min.	kalt	0.9160 g	49.70%	0.0490 g	2.75%	52.45%	0.0290 g	4.50%	49.70%	54.20%
Hauptversuche, günstigste Bedingungen.											
Tabelle II b											
Gruppe 4) 1/100 Mol Dithiodiglykolsäure mit 32/100 Mol Na O H 30 Min. gekocht.											
10.	30 M.		1.1510 g	62.50%	0.4440 g	24.70%	87.20%	0.2390 g	37.40%	62.50%	99.90%
11.	30 M.		1 1350 g	61.60%	0.4390 g	24.39%	85.99%	0.2400 g	37.40%	61.60%	99.00%
12.	30 M.		1.1350 g	61.60%	0.4360 g	24.22%	85.82%	0.2360 g	36.80%	61.60%	98.40%
13.	30 M.		1.1540 g	62.60%	0.4410 g	24.50%	87.10%	0.2360 g	36.80%	62.60%	99.40%

Anschließend hieran wurden zur weiteren Identifizierung der Spaltprodukte noch mehrere Versuche mit größeren Mengen auch präparativ durchgeführt.

1. Versuch.

46.00 g — $^1/_4$ Mol Dithiodiglykolsäure
80.00 g — 2 Mol Natriumhydroxyd
300.00 g Wasser.

Diese Lösung wurde 15 Minuten gekocht, das ausgeschiedene Natriumoxalat wurde abgenutscht, getrocknet und analysiert (siehe unten). Das Filtrat wurde mit Salzsäure übersättigt und der gebildete Schwefelwasserstoff in Kupfersulfatlösung aufgefangen. In der Mutterlauge wurde die Thioglykolsäure jodometrisch und in einem aliquoten Teil der Rest der Oxalsäure als Calciumoxalat bestimmt.

Analyse des Natriumoxalats:

0.1563 g — 0.1015 g CO_2 — 0.0025 g H_2O;
1 000 — 1.054 g Na_2SO_4

gefunden:		berechnet für $C_2O_4Na_2$
C	17.72%	17.92%
H	0.17%	0%
Na	34.13%	34.35%

2 0 250 50 = 39.10 cm³ n 10 $KMnO_4$ = 98.94 %iges Natriumoxalat

Ausbeute: 12.70 g Natriumoxalat = 8.44 g Oxalsäure
in der Mutterlauge laut Titration 1.35 g „
9.79 g Oxalsäure

Es wurden also 21.80% des Kohlenstoffgehaltes der Dithiodiglykolsäure als Oxalsäure gefunden statt der theoretisch verlangten 25.00%. Das Natriumoxalat wurde identifiziert durch die Entwicklung von Kohlensäure beim Erhitzen mit Schwefelsäure und Permanganat, sowie Kohlensäure und Kohlenoxyd (brennbar) beim trockenen Erhitzen.

Der Schwefelwasserstoff ging infolge der stürmischen Entwicklung teilweise durch die Kupferlösung durch, ohne absorbiert zu werden. Es wurden daher nur 5.00 g Schwefelkupfer oder 2.50 g Schwefel gefunden statt der verlangten 6.00 g Schwefel. Beim nächsten Ansatz wurde mit Erfolg Silberlösung vorgelegt. Die Thioglykolsäure wurde in der Mutterlauge zunächst titrimetrisch bestimmt:

1000 10 = 31 30 ccm n 10 Jodlös = 0 2882 g Thioglykolsäure.

Im Liter waren somit 28.82 g Thioglykolsäure enthalten — Theorie 28.72 g. Es wurde also die theoretische Menge gefunden, d. h. 62.50% des in der Dithiodiglykolsäure enthaltenen Kohlenstoffs und Schwefels. Zur weiteren Identifizierung der Thioglykolsäure wurde die Mutterlauge mit Äether extrahiert und der vom Äether befreite Auszug im Vakuum destilliert.

Bei 107° — 108° und $^{12}/_{13}$ mm Druck gingen 22.00 g wasserhelle Thioglykolsäure über.

Titration:

5.0/500/50 = 55.70 cm³ n/10 Jodlösung = 98.90 %ige Thioglykolsäure

Ungefähr 6.00 g der in der Mutterlauge enthaltenen Thioglykolsäure sind somit beim Extrahieren und Destillieren verloren gegangen.

2. Versuch.

18.22 g — 1/10 Mol Dithiodiglykolsäure
120.00 g — 50/10 „ Natriumhydroxyd
300.00 g Wasser

Diese Lösung wurde eine halbe Stunde gekocht, dann mit Salzsäure übersättigt und der gebildete Schwefelwasserstoff in Silbernitratlösung aufgefangen. So gelang es, allen Schwefelwasserstoff zu fassen.

Das Schwefelsilber wurde bei 100° getrocknet.

Ausbeute: 18.45 g; gefordert werden 18.57 g.

Es wurden also 37.50% des in der Dithiodiglykolsäure enthaltenen Schwefels als Schwefelwasserstoff gefunden.

In der ammoniakalisch und wieder essigsauer gemachten Mutterlauge wurde die Oxalsäure mit Chlorcalcium gefällt.

Ausbeute: 7.50 g $(C O_2)_2 Ca + 1$ aq

0.2000 g = 26,90 ccm n/10 $K Mn O_4$

Das vorliegende Calciumoxalat ist also 95.80%ig.

Es wurden somit 7.06 g Calciumoxalat, 100%ig, gefunden, d. h. 24.50% des Kohlenstoffgehaltes der Dithiodiglykolsäure — Theorie 25.00%.

Die Thioglykolsäure wurde bei diesem Versuch nicht mehr bestimmt.

Kondensation von α-brompropionsaurem Natrium und Natriumthiosulfat.

rohe Kondensationslösung von **α-propionthiosulfosaurem Natrium.**

$$CH_3 . CH . CO_2 Na$$
$$S . SO_3 Na$$

Mol. Gew. 230.00

30.60 g — 0.20 Mol — α-Brompropionsäure.
49.60 g — 0.20 — Natriumthiosulfat.

Die in 100 ccm Wasser gelöste α-Brompropionsäure wird mit Soda bis zur schwach sauren Reaktion abgestumpft, die Lösung in das heiße, geschmolzene Natriumthiosulfat gegossen und 2 Min. gekocht.

Die Kondensation erfolgt zu 95%—98% der Theorie.

Beispiel: 5.00 ccm einer Kondensationslösung verbrauchen 2.00 ccm n/10 Jt
200.00 „ „ „ „ 80.00 „ n/10 J.

Die Lösung enthält also noch 4% unverbrauchtes Thiosulfat.

α-propionthiosulfosaures Barium: $CH_3 . CH . CO_2$
$>Ba . 2 H_2 O;$
$S . SO_3$

Mol. Gew. 357.60

23.00 g — 0.10 Mol α-propionthiosulfosaures Natrium in Form von roher Kondensationslösung.
23.00 g — 0.10 Mol Bariumchlorid.

Die heiße, wässerige Bariumchloridlösung wird in die Kondensationslösung gegossen. Das durch Umsetzung des unverbrauchten Natriumthiosulfats entstandene und ausgeschiedene Bariumthiosulfat wird abfiltriert. Da das sehr leicht lösliche propionthiosulfosaure Barium auch nach tagelangem Stehen nicht auskristallisiert, wird es mit Alkohol und Aether durch fraktionierte Fällung ausgeschieden und rein erhalten.

Analyse: 0.1825 g — 0.0684 g CO_2 — 0.0354 g H_2O; 0.7000 g — 0.4640 g $BaSO_4$ für Ba — 0.9190 g $BaSO_4$ für S.

gefunden:	berechnet für $C_3 H_4 O_6 S_2 Ba, 2 H_2 O$.
C 10.23%	10.07%
H 2.17%	2.25%
S 18.03%	17.93%
Ba 39.01%	38.42%

Das Bariumsalz ist ein schneeweißes, in Wasser leicht lösliches Pulver. Mit Wasser tritt keine Zersetzung ein, durch Erhitzen mit Salzsäure entsteht Bariumsulfat infolge Verseifung.

α-Thiomilchsäure. $CH_3\,CH.\,(SH)\,CO_2H$ Mol. Gew. 106.12

69.00 g — 0.30 Mol α-propionthiosulfosaures Natrium in Form von roher Kondensationslösung.

75.00 ccm — 0.75 Mol — conc. Salzsäure

Die noch heiße, frisch bereitete Kondensationslösung wird mit der Salzsäure auf dem Dampfbad 10 Minuten erhitzt. Der Gehalt an Thiomilchsäure wird durch Jodtitration festgestellt und ergibt im Durchschnitt 80—85% der Theorie. In der Mutterlauge wird die gebildete Schwefelsäure mit Bariumchlorid gefällt.

Beispiel: 5.00 ccm verseifte Lösung verbrauchten 50.00 ccm n/10 Jodlösung, 250.00 ccm enthielten also 26.50 g Thiomilchsäure = 83.00% der Theorie.

5.00 ccm = 1.1760 g $BaSO_4$

250.00 „ = 58.80 g „ = 84.00% der verlangten Menge

Die Mutterlauge wird mit Aether extrahiert. Nach Verdampfen des Aethers verbleibt eine fast farblose, übelriechende, ölige Flüssigkeit, die sich mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältnis mischt. Sie verbraucht Jod und gibt mit Eisenchlorid und Ammoniak eine tief violette Färbung. Der Körper hat die charakteristischen Eigenschaften der Thiomilchsäure. Bei 8 mm Druck und 97°–98° geht ein wasserhelles Destillat über.

Ausbeute an reiner, destillierter Säure: 14.00 g = 66.00% der Theorie.

Analyse: 0.2300 g — 0.2880 g CO_2 — 0.1204 g H_2O;

6.16 mg — 13.42 mg; $BaSO_4$; 0.6970 — 61.00 ccm n/10 Jodlösung; 0.6740 g — 64.00 ccm n/10 NaOH.

	gefunden:	berechnet für $C_3H_6O_2S$.
C	34.16%	33.94%
H	5.86%	5.70%
S	29.92%	30.22%

Thiomilchsäure: 0.6466 g nach Jodtitration 0.6970 g angew.

„ 0.6984 g nach Alkalitr. 0.6740 g angew.

Jodtitration = 93%ige Thiomilchsäure.

Alkalititration = über 100 %ige Säure auf Thiomilchsäure berechnet.

Die jodometrische und alkalimetrische Titration stimmen nicht überein. Es dürfte sich auch hier um Verunreinigung mit einem lactonartigen Körper, analog dem Thioglykolid, handeln.

Destillationsrückstand.

Der Destillationsrückstand ist ein zähflüssiges Oel.

Titration:

0.210 g = 4.10 n/10 Jodlösung = 0.043 g Thiomilchsäure

0.5475 g = 44.00 n/10 Na O H = also eine 85 %ige Säure.

Der Rückstand besteht somit zu 20.50% aus Thiomilchsäure
zu 64.50% aus Dithiolactylsäure.

Mercuri- bis α-thiomilchsäure $\left(CH<\begin{matrix}CH_3 . CO_2H\\ S\text{——}\end{matrix}\right)_2 Hg$

Mol Gew. 410 83

11.50 g — 1/20 Mol — α-propionthiosulfosaures Natrium in Form von roher Kondensationslösung.

6.80 g — 1/40 Mol — Quecksilberchlorid.

Die wäßrige Lösung des Quecksilberchlorids wird mit der Kondensationslösung 10 Minuten gekocht und nach Filtration zur Kristallisation beiseite gestellt. Nach mehreren Tagen scheiden sich warzenförmige Gebilde aus, die abgenutscht und getrocknet werden.

In der Mutterlauge wird die gebildete Schwefelsäure bestimmt.

Beispiel: 25.00 ccm = 1.0865 g $BaSO_4$

250.00 ccm = 10.865 g $BaSO_4$ = 93.10% der Theorie.

Es ist also quantitative Verseifung eingetreten.

Analyse: 1.00 g — 0.5640 g HgS — 47.50 ccm n/10 Jodl. 0.1835 g — 0.1183 CO_2 — 0.0413 g H_2O; 0.2930 g — 0.3260 g $BaSO_4$.

	gefunden:	berechnet für $C_6H_{10}O_4S_2Hg$.
C	17.59%	17.53%
H	2.52%	2.45%
S	15.28%	15.61%
Hg	48.62%	48.83%
Thiomilchsäure	50.35%	51.61%

Die Mercuri-bis-thiomilchsäure löst sich in Sodalösung und fällt nach schwachem Ansäuern wieder aus.

Lovén[1]) hat die Mercuri-bis-thiomilchsäure aus Thiomilchsäure und Quecksilberoxyd hergestellt.

---

1) J. (2) 26.369.

Kondensation von α-brombuttersaurem Natrium mit Natriumthiosulfat.

rohe Kondensationslösung von α-**butterthiosulfosaurem Natrium.**

$$CH_3 . CH_2 . \underset{\substack{|\\ S . SO_3 \, Na.}}{C} . H . CO_2 \, Na$$

Mol. Gew. 244, 19

50,10 g — 0.30 Mol — α-Brombuttersäure

75.00 g — 0.30 Mol — Natriumthiosulfat.

Die in 100 ccm Wasser gelöste α-Brombuttersäure wird mit Soda annähernd neutralisiert, die Lösung in das heiße, geschmolzene Natriumthiosulfat gegossen und einmal aufgekocht.

Es tritt zu ungefähr 95% Kondensation ein.

Beispiel: 5.00 ccm verbrauchen 4.00 ccm n/10 Jodlösung.
200.00 ccm verbrauchen 160.00 ccm n/10 Jodlösung.

Die Lösung enthält also noch 5.20% unverbrauchtes Natriumthiosulfat.

α-butterthiosulfosaures Barium:

$$CH_3 \; CH_2 \; \underset{\substack{|\\ S \cdot SO_3}}{C}H . CO_2 > Ba , 2 \, H_2O$$

Mol. Gew. 371.59.

24.40 g — 0.10 Mol — α-butterthiosulfosaures Natrium in Form von roher Kondensationslösung.

24.40 g — 0.10 Mol — Bariumchlorid.

Das Bariumchlorid wird heiß gelöst, in die Kondensationslösung gegossen und nach Filtration beiseite gestellt. Da nichts ausfällt, wird das Bariumsalz wie das α-propionthiosulfosaure Barium durch Ausfällen mit Alkohol und Aether erhalten.

Analyse: 0.7000 g — 0.879 g $BaSO_4$ für S; 0.700 g — 0.4390 g $BaSO_4$ für Ba.

	gefunden:	berechnet für $C_4 H_6 O_5 S_2 Ba; 2 H_2O$;
S	17 24%	17.26%
Ba	36.91%	36.91%

Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich. Mit Salzsäure läßt es sich schon bei gelinder Temperatur verseifen.

Thiobuttersäure. $CH_3 \; CH_2 . CH . SH . (CO_2H)$ Mol. Gew. 120.14;

48.80 g - 0.20 Mol. α-butterthiosulfosaures Natrium in Form von roher Kondensationslösung.

50,00 ccm — 0,50 Mol -Salzsäure.

Die noch heiße Kondensationslösung wird mit der Salzsäure 10 Minuten auf dem Dampfbad erhitzt. Die Gehaltsbestimmung durch Jodtitration ergibt eine Ausbeute von ungefähr 80% der Theorie.

Beispiel: 5.00 ccm = 33.00 ccm n/10 Jod.
250.00 enthielten 19.81 g Thiobuttersäure = 82.50% der Theorie.

Die Bestimmung der gebildeten Schwefelsäure ergab:
5.00 ccm = 0.763 g $BaSO_4$
250.00 ccm = 38.15 g $BaSO_4$ = 81.80% der Theorie.

Die Mutterlauge wird mit Äether extrahiert. Nach Verdampfen des Äethers verbleibt eine fast farblose, ölige, unangenehm riechende Flüssigkeit, die mit Eisen und Ammoniak die bekannte Reaktion der Thiosäuren gibt.

Ausbeute: 20.40 g = 85% der Theorie.

Titration des Rohproduktes:
1.0750 g = 70.00 ccm n/10 Jod = 0.841 g Thiobuttersäure;
1.1075 g = 93.00 ccm n/10 NaOH = 1.1173 g Thiobuttersäure.

Jodtitration = 80% Thiobuttersäure.

Alkalititration = über 100 %ige Säure auf Thiobuttersäure berechnet.

Das Rohprodukt, das also neben 80% reiner Thiobuttersäure 20% Dithiodibuttersäure enthielt, wurde im Vakuum destilliert. Bei 10 mm Druck und 113° ging reine α-Thiobuttersäure über.

Analyse: 0.2520 g — 0.3700 g CO_2 — 0.1465 g H_2O;
0.2950 g — 0.5760 g $BaSO_4$

	gefunden:	berechnet für $C_4H_8O_2S$
C	40.05%	40.00%
H	6.51%	6.75%
S	26.82%	26.71%

α-Thiobuttersaures Quecksilber.

$CH_3 . CH_2 . CH . CO_2$
$\downarrow S \longrightarrow Hg$ Mol. Gew. 318.73

24.40 g — 0.10 Mol — α-butterthiosulfosaures Natrium in Form von roher Kondensationslösung.

31.90 g — 0.10 Mol — Quecksilberacetat.

Das Quecksilberacetat wird heiß gelöst und in die Kondensationslösung gegossen. Es fällt sofort ein weißes Pulver aus, das abgenutscht und getrocknet wird.

In der Mutterlauge wird die gebildete Schwefelsäure bestimmt.

Beispiel: 25.00 ccm = 1.1000 g $BaSO_4$

500.00 ccm = 22.000 g $BaSO_4$ = 95% der Theorie.

Analyse:

1.000 g — 0.7275 g HgS; 0.2740 g — 0.2020 g $BaSO_4$

	gefunden:	berechnet für $C_4H_6O_2SHg$
S	10.12%	10.06%
Hg	62.71%	62.94%

Kondensation von brombernsteinsaurem Natrium mit Natriumthiosulfat.

rohe Kondensationslösung von **bernsteinthiosulfosaurem Natrium.**

$$\begin{array}{l} CH_2 . CO_2Na \\ | \\ CH . S . SO_3Na \\ | \\ CO_2Na \end{array} \qquad \text{Mol. Gew. 296.00}$$

400.00 g — 0.20 Mol — Brombernsteinsäure.

50.00 g — 0.20 Mol — Natriumthiosulfat.

Die mit 100 ccm Wasser angeschlemmte Brombernsteinsäure wird mit Soda annähernd neutralisiert, in das heiße, geschmolzene Natriumthiosulfat gegossen und das Ganze 2 Minuten gekocht.

Die Reaktion erfolgt zu ungefähr 95%—98% der Theorie.

Beispiel: 2.00 ccm = 0.60 ccm Jodlösung

200.00 „ = 60.00 „ „

Die Lösung enthält noch 3% unverbrauchtes Thiosulfat.

Bernsteinthiosulfos.

Barium:

$$\begin{array}{l} CH_2 . CO_2ba \\ | \\ CH . S . SO_3ba , {}^2H_2O \\ | \\ CO_2ba \end{array} \qquad \text{Mol. Gew. 469.20}$$

29.60 g — 0.10 Mol — bernsteinthiosulfosaures Natrium in Form von roher Kondensationslösung.

36.60 g — 0.15 Mol — Bariumchlorid.

Die heiße Bariumchloridlösung wird zu der Kondensationslösung gegeben, das Ganze nach Filtration zur Kristallisation beiseite gestellt. Nach kurzer Zeit fällt ein weißes Pulver aus, das abgenutscht und getrocknet wird.

Analyse: 0.1499 g — 0.0564 CO_2 — 0.0216 H_2O; 0.800 g — 0.7800 g Ba SO_4 für S;
0.700 g — 0.5365 Ba SO_4 für Ba.

	gefunden:	berechnet für $C_4H_3O_7S_2Ba$ $1^1/_2$, 2 H_2O
C	10.27%	10.24%
H	1.61%	1.50%
S	13.39%	13.67%
Ba	45.10%	44.95%

Das bernsteinthiosulfosaure Barium ist in Wasser schwer löslich, in Salzsäure löst es sich leicht. Durch Kochen mit Salzsäure scheidet sich Bariumsulfat aus infolge Verseifung.

Thioäpfelsäure. $CH_2 . CO_2H$
$CH . (SH) . CO_2H$ Mol. Gew. 150.13

49,20 g — 0.25 Mol — Brombernsteinsäure.
62.50 g — 0.25 Mol — Natriumthiosulfat.
60.00 ccm — 0.60 Mol — Salzsäure.

Zu der nach bekannter Vorschrift hergestellten Kondensationslösung wird noch heiß die Salzsäure gegeben und das Gemisch 10 Minuten im Stickstoffstrom gekocht. Der Gehalt der Mutterlauge an Thioäpfelsäure wird durch Jodtitration festgestellt,

Beispiel: 5.00 ccm = 40.00 ccm n/10 Jodlösung.
250.00 ccm enthielten 30.02 g Thioäpfelsäure = 80.01% der Theorie.

Die Mutterlauge wurde mit Aether extrahiert. Nach Verdampfen des Aethers verblieb eine schneeweiße Masse, die im Exsikkator getrocknet wurde. Schmelzpunkt: unscharf 138° – 142°.

Analyse: 0.1840 g — 0.2225 g CO_2 — 0.0673 g H_2O;
0.2815 g — 0.4400 g Ba SO_4;
1.000 g — 44.50 ccm n/10 Jodlösung; 1.000 g — 13.10 ccm n/1 Na OH.-

	gefunden:	berechnet für $C_4H_6O_4S$.
C	32.84%	31.99%
H	4.07%	4.03%
S	21.47%	21.36%

0.6675 g Thioäpfelsäure als Thiosäure 1.000 g angew.
0.9825 g „ „ Carboxylsäur. 1.000 g angew.

Der unscharfe Schmelzpunkt läßt vermuten, daß kein reines Produkt vorliegt. Die Analysenresultate für Kohlenstoff und Schwefel sind etwas zu hoch, was auf eine Verunreinigung mit Dithiodiäpfelsäure hindeutet. Die Alkali- und Jodtitration beweisen, daß eine 98.25 %ige Säure vorliegt, die zu 66.75% aus Thioäpfelsäure und zu 31.46% aus Dithiodiäpfelsäure besteht.

Zwecks Ueberführung in reine Thioäpfelsäure wurde das Rohprodukt in wenig Wasser gelöst und mit Natriumamalgam reduziert.

Nach Ansäuern wurde die Lösung mit Aether extrahiert, der Aether im Vakuum abgedampft und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Das Produkt schmolz scharf bei 150°, es lag somit reine Thioäpfelsäure vor.

Schwefelbestimmung: 0.3140 g — 0.4800 g $BaSO_4$.
gefunden: 21.00% S berechnet: 21.36% S.

Titration in saurer Lösung:

0.250 g = 16.60 ccm n/10 Jod = 0.2490 g Thioäpfelsäure = 96.60 %ige Thioäpfelsäure.

0.250 g = 33.70 ccm n/10 NaOH = 0.2527 g Thioäpfelsäure = 101.10 %ige Säure.

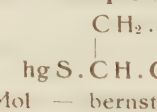
also auch hier geringe Beimengung eines lactonartigen Körpers, analog dem Thioglykolid.

Titration in bicarbonatalkalischer Lösung.

0.2500 g = 43.50 ccm n 10 Jod.
0.2500 g = 46.00 ccm n/10 Jod.
0.2500 g = 48.30 ccm n/10 Jod.

Der Jodverbrauch ist in bicarbonatalkalischer Lösung ungefähr der dreifache wie in saurer Lösung · siehe theoretischer Teil.

Quecksilber—mono—thioäpfelsäure:



Mol. Gew. 448 00

9.00 g 0.03 Mol — bernsteinthiosulfosaures Natrium, in Form von roher Kondensationslösung.

14.50 g — 0.045 Mol — Quecksilberacetat.

Die wäßrige Quecksilberacetatlösung wird zu der Kondensationslösung gegeben. Es entsteht sofort ein weißer Niederschlag, der abgenutscht, ausgewaschen und getrocknet wird. Die Verseifung ist eine quantitative, dagegen ist die Ausbeute an Quecksilber-

salz wegen dessen leichter Löslichkeit gering. Durch Einengen der Mutterlauge kann die Ausbeute nicht erhöht werden, da durch Erhitzen auf dem Dampfbad Zersetzung eintritt.

Bestimmung der gebildeten Schwefelsäure:

100 ccm = 1.354 g $BaSO_4$

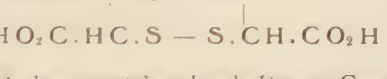
500 ccm = 6.770 g $BaSO_4$ = 96.80% der Theorie.

Analyse: 0.500 g — 0.336 g HgS.

	gefunden:	berechnet für $C_8H_{10}O_8S_2$
Hg	57.93%	57.54%

Die Quecksilber-thioäpfelsäure ist in Wasser, Alkohol und Aether wenig löslich. Von Soda wird sie kalt unter Bildung eines Doppelsalzes gelöst.

Dithiodiäpfelsäure:



Mol. Gew. 298.24.

5.00 g des vorstehend erhaltenen Gemisches, bestehend aus Thioäpfelsäure und Dithioäpfelsäure, werden in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und solange mit Jod-Jodkaliumlösung versetzt, als noch Entfärbung eintritt. Die Lösung wird mit Aether extrahiert. Nach Verdampfen des Aethers verbleibt eine weiße Masse. Dieselbe wird zur Reinigung in Essigaether gelöst und mit Petroläther wieder ausgefällt. Das Produkt verbraucht kein Jod. Mit Natriumamalgam behandelt, tritt wieder Jodverbrauch auf und mit Ferrichlorid und Ammoniak färbt sich die Lösung violett.

Es liegt somit Dithiodiäpfelsäure vor.

Analyse: 4.16 mg — 4.93 mg CO_2 — 1.30 mg H_2O; 6.31 mg — 9.76 mg $BaSO_4$.

	gefunden:	berechnet für $C_8H_{10}O_8S_2$
C	32.32%	32.21%
H	3.49%	3.38%
S	21.24%	21.50%

Die Dithioäpfelsäure schmilzt bei 153° unter Zersetzen. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich.

Kondensation von β-chlorpropionsaurem Natrium mit Natriumthiosulfat.

rohe Kondensationslösung von **β-propion-thiosulfosaurem Natrium.**

$$S . CH_2 . CH_2 . CO_2 Na$$
$$|$$
$$SO_3 Na$$

Mol. Gew. 230.16

115.00 g — 1 Mol — β-Chlorpropionsäure.
250.00 g — 1 Mol — Natriumthiosulfat.

Die β-Chlorpropionsäure wird mit Soda bis zur schwach sauren Reaktion abgestumpft. Diese Lösung wird dem geschmolzenen Natriumthiosulfat zugegeben und das Ganze 5 Minuten gekocht. Es erfolgt quantitative Kondensation.

Beispiel: 1.00 ccm = 0.10 ccm n/10 Jod.
100.00 „ = 10.00 „ „ = 0.25 g Natriumthiosulfat.

Es ist also 99.90 %ige Kondensation eingetreten.

β-Thiomilchsäure. $HS . CH_2 . CH_2 . CO_2 H$ Mol. Gew. 106.12

980.00 ccm obiger Kondensationslösung entsprechend 104.00 g Thiomilchsäure werden mit

250.00 ccm concentrierter Salzsäure $^1/_4$ Stunde gekocht.

Nach dem Erkalten scheidet sich ein weißer Niederschlag ab, der sich als β-Dithiodilactylsäure erweist.

Im Filtrat wird die β-Thiomilchsäure mit Jod titriert, und die gebildete Schwefelsäure als Bariumsulfat gefällt.

Beispiel: 20.00 ccm = 128.20 ccm n/10 Jod
1300.00 ccm = 88.19 g β-Thiomilchsäure = 84.60 % der Theorie.
20.00 „ = 3.269 g $BaSO_4$.
1300.00 „ = 212.50 g $BaSO_4$ = 91.00 % der Theorie.

1250.00 ccm obiger Mutterlauge, enthaltend 100.00 g β-Thiomilchsäure, werden mit Aether extrahiert; der ätherfreie Auszug wird im Vakuum destilliert. Bei 7.5 mm Druck und 106° geht wasserhelle β-Thiomilchsäure über.

Ausbeute an reiner, destillierter Säure 60.00 g = 60 % der Theorie.

Analyse: 0.1955 g — 0.2430 g CO_2 — 0.1013 g H_2O;
0.4437 g — 0.9695 g $BaSO_4$; 1.1355 g 96.80 ccm n/10 Jod.
1.0865 g — 102.50 n/10 NaOH.

gefunden:		berechnet für $C_3 H_6 O_2 S$
C	33.91%	33.94%
H	5.80%	5.70%
S	30.01%	30.22%

Jodtitration = 1.02724 g Thiomilchsäure = 88.40%ig Säure
Alkalititrat. = 1.0877 g Tiomilchsäure = 100.00%ig Säure

Jod- und Alkalititration zeigen, daß die 100 %ige Säure — analog den bisher beschriebenen Thiosäuren — ungefähr 12% des bekannten lactonartigen Körpers enthält.

Die β-Thiomilchsäure ist eine wasserhelle, unangenehm riechende, ölige Flüssigkeit, die sich mit Wasser, Alkohol und Aether mischt. Mit Eisenchlorid tritt Blaufärbung ein. Durch Jod wird sie zur β-Dithiodilactylsäure oxydiert. Letztere fällt wegen ihrer Schwerlöslichkeit während der Jodzugabe in silberglänzenden Schuppen aus.

Der Destillationsrückstand, der laut Jodtitration noch 16.00 g β-Thiomilchsäure enthielt, wurde in Wasser gelöst und die Thiomilchsäure mit Jod oxydiert. Die nach dem Erkalten in feinen Schuppen ausfallende β-Dithiodilactylsäure wurde abgenutscht ausgewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 25.00 g: Sm. 155° — 156°

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Dr. Franz Henle, früher Privatdozent an der Universität Straßburg, in der von ihm geleiteten Abteilung eines der wissenschaftlichen Laboratorien der Höchster Farbwerke von mir selbständig ausgeführt.

Herr Geheimrat Prof. Dr. Gadamer,

Direktor des chemischpharmazeutischen Instituts der Universität Marburg, wurde fortlaufend über den Gang der Arbeit schriftlich und mündlich unterrichtet. Für sein wohlwollendes Interesse und für seine wertvollen Ratschläge sage ich ihm meinen verbindlichsten Dank.

Besonderen Dank schulde ich den Herren: Geheimrat Dr. Haeuser, Prof. Dr. Duden und Dr. Wagner vom Vorstand der Farbwerke, sowie Herrn Dr. Meixner, die mir in entgegenkommender Weise die Ausführung der Arbeit in den Räumen und mit den Mitteln des Werkes ermöglicht haben.

Es drängt mich, Herrn Dr. Henle auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf

Ich, Eugen Möhn, wurde am 12. Januar 1887 in Dauborn, Reg.- Bez. Wiesbaden, geboren. Ich besitze die preußische Staatsangehörigkeit.

Nach fünfjährigem Besuch der Volksschule meines Geburtsortes trat ich Ostern 1898 in die Oberrealschule zu Wiesbaden ein. Ostern 1904 verließ ich diese Anstalt mit dem Reifezeugnis der Obersekunda, um mich dem Apothekerberufe zu widmen.

Vom Sommersemester 1908 bis Sommersemester 1910 studierte ich in Marburg Pharmazie und legte dortselbst im Sommer 1910 das pharmazeutische Staatsexamen ab. In den Jahren 1911 bis 1916 und 1919 bis 1922 war ich in mehreren Apotheken Deutschlands und der Schweiz praktisch tätig.

Den Feldzug habe ich von 1916 bis 1918 mitgemacht und war schwer verwundet.

1922 trat ich als Chemiker in die Höchster Farbwerke ein.

Meine wissenschaftliche Ausbildung habe ich als Gasthörer in den Jahren 1922 bis 1924 an der Universität Frankfurt, im Wintersemester 1924/25 und im Sommersemester 1925 an der Universität Marburg vollendet.

Das Rigorosum bestand ich am 24. Februar 1926.

Meine akademischen Lehrer waren in Marburg: die Herren Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Schmidt, Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Gadamer, Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Meyer, Prof. Dr. Claussen, Prof. Dr. Schaefer;

in Frankfurt: die Herren Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Moebius, Prof. Dr. von Braun, Dr. Laibach.

Ihnen allen bin ich zu aufrichtigem Danke verpflichtet.